



Réalisation, caractérisation et modélisation de collages de matériaux III-V pour cellules photovoltaïques à concentration

Xavier Blot

► To cite this version:

Xavier Blot. Réalisation, caractérisation et modélisation de collages de matériaux III-V pour cellules photovoltaïques à concentration. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAT108 . tel-01266321

HAL Id: tel-01266321

<https://theses.hal.science/tel-01266321>

Submitted on 2 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano Electronique et Nano Technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Xavier BLOT

Thèse dirigée par **Pascal SCHEIBLIN** et

Co-encadrée par **Hubert MORICEAU** et **Daniel DELPRAT**

préparée au sein du **Laboratoire Jour du Service Surface et Interface**
du CEA-LETI

dans l'École Doctorale **E.E.A.T.S** (n° 220)

Réalisation, caractérisation et modélisation de collages de matériaux III-V pour cellules photovoltaïques à concentration

Thèse soutenue publiquement le **12 novembre 2015**,
devant le jury composé de :

Mr Anne KAMINSKI-CACHOPO

Professeur IMEP-LAHC CNRS, Présidente

Mr Gilles PATRIARCHE

Directeur de Recherche LPN CNRS, Rapporteur

Mr Zakaria DJEBBOUR

Maitre de conférence GeePs Centrale Supélec, Rapporteur

Mr Pascal SCHEIBLIN

Ingénieur chercheur CEA, directeur de thèse

Mr Sorin CRISTOLOVEANU

Professeur IMEP-LAHC CNRS, membre invité

Mr Eric GUIOT

Manager SOITEC, membre invité

Mr Hubert MORICEAU

Ingénieur chercheur CEA, membre invité



Remerciements

Les remerciements sont souvent la dernière partie que l'on écrit. Après 3 années passées sur un sujet précis, et souvent complexe, on se retrouve un peu pris de court. Toute notre énergie s'est concentrée pour résumer des travaux de recherches, des milliers de données, des centaines d'expériences, des hectolitres de thé et de café. Mais, au moment du bilan, on s'aperçoit que la thèse évidemment ne se résume pas qu'à cela. Personnellement, l'intérêt principal de cette période a été la rencontre et l'interaction avec des gens brillants et passionnant qui me marqueront à jamais. Ce travail, qui se veut rigoureux, se nourrit de différentes expériences et différents profils. C'est ce que j'ai d'abord eu la chance d'apprendre grâce à Pascal et Hubert qui ont été des boussoles et des piliers indispensables durant 3 ans. Je les remercie pour leurs expertises, leur rigueur et la force tranquille qu'ils toujours su dégager. C'est long une thèse et les moments de déprime sont nombreux. Mais leur professionnalisme et les discussions qui ont ponctué cette période ont été fondamentales et marqueront la suite de ma carrière et de ma vie. Pascal, Hubert, merci.

J'ai eu l'opportunité de réaliser cette thèse dans un cadre industriel sur un sujet fort : la réalisation d'une cellule solaire à haut rendement. A très haut rendement même, puisqu'au moment d'écrire ces lignes, j'ai l'immense fierté de faire partie du groupe qui a le record mondial. Cela, je le dois à la société SOITEC qui a financée mes travaux de recherche. Je le dois aussi et surtout à Daniel et Eric qui m'ont encadrés pendant le temps de l'étude. Je les remercie pour cette chance. Ils ont été là pour me guider et m'inscrire dans ce défi tout en me préservant d'une certaine urgence liée à ce type de projet. Une thèse n'a pas, en effet, toujours les mêmes contraintes de temps qu'un projet industriel. Et j'ai pu évoluer sereinement dans ce cadre. Bien sur, je ne peux pas oublier William qui a été déterminant dans la première année et demie. Peu ont eu l'occasion de rencontrer quelqu'un d'aussi professionnel, intelligent et sympathique à la fois. Il a su allier l'expertise, l'écoute, le soutien et le goût de la bière quand il le fallait. Merci à toi William.

Cette thèse n'en serait pas une sans les membres du jury qui en estiment la pertinence. Mme Kaminski, Mr Patriarche, Mr Cristoloveanu et Mr. Djebbour ont très respectueusement accepté de juger ces travaux. J'ai conscience de la chance d'avoir ce panel de qualité. Je les en remercie pour cela et pour leurs retours.

Je tiens également à remercier Crystel Deguet et Véronique Carron qui m'ont accueilli respectivement dans leur service et laboratoire durant ce doctorat. Vero (Bourdon) a également été là pour m'accueillir dans les meilleures conditions et toujours dans la bonne humeur ! Cela a été l'occasion de collaborer avec un grand nombre de personnes de talent. Cela fait la vraie richesse d'une thèse. Merci donc à A.M. Papon, J.P. Barnes, D. Mariolle, F. Rieutord, J. Cluzel, F. Liu, L. Borowik, V. Delaye, D. Lafond, C. Guedj et les autres avec qui j'ai collaboré pour produire certains des résultats majeurs présentés ici. J'ai également eu le plaisir de côtoyer et de travailler avec l'équipe liée (de prêt ou de loin) au projet CPV/SmartCell distribuée entre le CEA et SOITEC : Bruno, Nicolas, Cédric, Tarik, Yann, Charlotte, Bertrand, Laura, Ghislain, Aurélie, Djamel, Jude, Thierry, Thomas, Emanuelle, etc. Si la meilleure cellule photovoltaïque construite par l'homme a été produite, c'est grâce à eux.

Dans un autre cadre, j'ai pu côtoyer des personnes merveilleuses qui ont plus ou moins subi mes vannes foireuses, mes sautes d'humeur et états d'âmes et finalement assez rarement des remarques scientifiquement utiles. Je tiens à remercier mes collègues Benjamin, Jérôme, Romain,

Nataly, Sylvain, Rafael, Claire, Sébastien et Sébastien, Etienne, Guillaume, Paul, Elodie, etc. avec qui j'ai passé de très agréables moments. Souvent accaparé par des dizaines de projets à gérer en parallèle, je n'ai parfois pas pris le temps de bien les découvrir. J'ai conscience maintenant que ces années de thèse ont été, aussi grâce à eux, une période bénite de ma vie.

Pensé spéciale à Lamine et JS, les pirates de la science dont leur rigueur scientifique n'a d'égale que leur audace. Deux conseils : travaillez avec eux, vous pourriez réussir dans la vie. Soyez amis avec eux, vous pourriez y prendre gout.

Le tableau serait inachevé sans les êtres qui me sont proches. En premier lieu, mes parents et ma famille ont toujours été là et ils m'ont apporté beaucoup. Ils m'ont appris à aimer, à être passionné et à travailler pour les choses qui ont du sens. Ils m'ont fait comprendre que la valeur de notre vie se mesure moins par de grands faits marquants que par les petites actions du quotidien. On ne mesure souvent qu'après coup cela. Je suis d'un naturel discret mais je peux me permettre de le dire aujourd'hui : ce sont les êtres les plus chers que j'ai au monde. Merci à Ma mère, Mon père, Stéphanie, Laurent, Claude, Caroline, Noël, Cissou, Marc, Cyril, Alain, Lulu, Lisou, Odile, les cousins corses, ceux d'australie et de nouvelle-zélande, etc. A ceux présents, à ceux loin et ceux qui sont déjà partis : je vous aime.

A la suite, viennent évidemment mes amis. Il y a ceux d'enfance, de prépa, d'école d'ingénieur : Paul, Emilie, Guillaume, Hadrien, Fanny, Payou, etc. qui sont toujours là. Il y a ceux issues de ces trois années fondatrices : Raphaël, Lyvia, Olivier, Simon, Toshi, Arturo, Camille, Damien, Kevin, Fleur et les autres. Il a évidemment ceux du "théâtre" avec qui j'ai pu découvrir Ribes, Williams, Marivaux (et bien bien plus encore) : Thomas, Fabrice, Corinne, Catherine, Maryline, Koen, Fred, Coline, Clémentine, sophie etc. Il paraît que nous sommes une moyenne de nos amis : ils ont augmenté la mienne, assurément.

Il y a également les "entrepreneurs" (au sens large) qui ont ponctué ces trois dernières années. Il y a ceux que j'ai côtoyés, avec qui j'ai bu des verres ou travaillé ou encore simplement ceux que je n'ai rencontrés qu'une fois. Mais une seule fois suffit à ce genre de personnes pour vous changer. C'est une espèce particulière, pleine de défauts, de mauvaises manières, de rigueur, d'audace et de rêve aussi. Une espèce qui vous pousse loin dans votre retranchement et qui ne vous laisse jamais tranquille. J'y ai trouvé beaucoup d'analogie avec la recherche. Ce sont des chercheurs aussi. Des chercheurs du quotidien. Merci Mathieu, Jean-Claude, Jean, Philippe, Maxime, Jean, Laurent, Quentin, Charlotte, Jean, Yan, Yacine, Miguel, Gil, etc.

Enfin, terminons avec BeyondLab. Ces gars là comptent et vont compter. Des premières bières avec raph, à notre présence en France puis bientôt en europe, du chemin à été fait. Avec ma thèse, c'est la chance d'une vie. Il y en aurait trop à citer (nous sommes légions !) et cette liste se confond maintenant avec celle des amis mais l'essentiel est là : Simon, Fanélie, Marwan, Svetlana, Jérémy, Benjamin, Mathieu, Matthieu, Santana, Bernabé, Carole, Rieul, Sébastien, Stanislas, Thibault, Thomas, Cécile, Pierre, Federico, Marion, Carole, Claire... le président vous remercie.

Introduction Générale

Depuis plus d'un siècle, notre société contracte une dette auprès de notre planète. Une exploitation intensive, à grande échelle et ininterrompue du pétrole et du charbon a déréglé significativement notre environnement. Pourtant, ces sources d'énergies nous ont donné accès à une qualité de vie inégalée dans l'histoire de l'humanité. Nous sommes donc face à un enjeu complexe : comment résoudre cette crise énergétique tout en maintenant, et même en développant, notre niveau de vie. Des alternatives existent, comme les énergies renouvelables dont naturellement celles issues du soleil. Son exploitation peut notamment se faire sous forme de fermes photovoltaïques. Elles ont l'avantage de s'intégrer dans un réseau électrique centralisé classique. Les plus performantes, prennent peu de place et leur coût devient avantageux par rapport aux autres formes d'énergie. Issue du domaine du spatial, la technologie du solaire photovoltaïque à concentration (ou CPV pour *Concentrated PhotoVoltaic*) répond à ce cahier des charges. L'objectif est de maximiser la puissance produite par unité de surface avec des empilements complexes de différentes couches de matériaux pour coupler leurs propriétés.

L'ambition industrielle de la société SOITEC est de rendre cette option technologique économiquement viable. Elle s'appuie d'abord sur une expertise autour du développement de panneaux solaires de type *tracker*. En suivant la course du soleil ils permettent l'exploitation de la technologie à concentration qui utilise un ensoleillement direct. Il s'agit ensuite de développer le cœur du panneau constitué d'une cellule solaire à multi-jonction pour atteindre des rendements élevés. Cette thématique a été initiée au travers d'un partenariat entre le laboratoire Fraunhofer ISE, le CEA-LETI et SOITEC. L'architecture retenue consiste en la cellule SmartCell qui s'assemble par collage avec 2 sous jonctions. La partie centrale d'interconnection de ces deux sous cellules correspond au collage de l'arséniure de gallium (GaAs) avec le phosphore d'indium (InP).

Ces travaux de thèse ont pour objectif de comprendre le collage afin de l'optimiser. Pour cela, nous avons d'abord dû réaliser et caractériser le comportement d'une variété de configurations (homostructures, hétérostructures, etc.). Nous avons ensuite développé un modèle électrique d'interface hétérogène, reliant sa nature physico-chimique à ses performances. Ce document se décompose en 5 parties, plus une partie « Conclusion & Perspectives » qui synthétise l'ensemble des résultats et donne des pistes de recherches à court et moyen terme.

La première partie de « contexte » présente la situation énergétique liée à l'émergence du solaire photovoltaïque puis au développement d'un nouveau type de cellules à 4 jonctions. Ce développement justifie l'emploi de nouvelles briques technologiques comme le collage direct à

base de matériaux III-V et implique la nécessaire compréhension de l'interface de ces empilements.

La deuxième partie d'« état de l'art » est utile pour introduire certaines des propriétés des matériaux III-V. Il s'agit d'avoir les outils de compréhension pour appréhender leurs comportements électriques, mécaniques et ceux de leurs oxydes. Ces points sont ensuite illustrés au travers du procédé de collage qui enchaîne une préparation de surface, une mise en contact et un recuit de consolidation. Nous terminerons avec la présentation des outils de caractérisations physico-chimiques pour qualifier la surface et l'interface des matériaux.

Le chapitre 3 traite de l'« Analyse électrique » de l'hétérointerface III-V. Il s'attache à comprendre comment caractériser cette zone. Nous mettons en avant le rôle fondamental des contacts et leur nécessaire optimisation. Ensuite, des véhicules de tests développés dans le cadre de l'étude sont présentés. Ils serviront la suite de notre analyse.

Le quatrième chapitre s'intitule « Réalisation de collages III-V » et débute avec l'étude du collage GaAs/InP en fonction de la température de recuit thermique. Puis, nous nous attachons à une analyse de base sur les homostructures GaAs/GaAs et InP/InP. A cette occasion des comportements particuliers sont mis en avant pour chacun des matériaux. Enfin, nous discutons du rôle des oxydes dans le comportement des collages. Qu'ils soient générés involontairement ou volontairement à la surface des matériaux III-V (et donc l'interface de collage), ils représentent un aspect critique à optimiser.

Enfin, le chapitre 5 discute de la « Simulation électrique » du collage avec des modèles spécifiques pour chaque cas traité dans les parties précédentes. Ils permettent la validation des travaux en mettant en relation l'étude du comportement électrique en fonction du recuit de consolidation. Nous terminons avec la mise en évidence de différents régimes de conduction typiques de différentes natures d'interface. Cette analyse sert pour établir un modèle d'interface hétérogène du collage GaAs/InP en fonction de son état de reconstruction.

Table des matières

Chapitre 1

1	CONTEXTE ENERGETIQUE	13
1.1	PRODUCTION D'ENERGIE	13
1.2	L'ENERGIE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE	13
1.3	VISION ECONOMIQUE	14
2	CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE A HAUT RENDEMENT	16
2.1	PRINCIPE D'UNE CELLULE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE	16
2.2	LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE A CONCENTRATION (CPV)	16
2.3	PERFORMANCES DES CELLULES A TRIPLES JONCTIONS	17
2.4	VOIES D'AMELIORATION VERS LES CELLULES A 4 JONCTIONS	19
3	OBJECTIF DE LA THESE POUR LE DEVELOPPEMENT DU COLLAGE GAAS/INP	22
3.1	PRESENTATION DE LA STRUCTURE SMARTCELL	22
3.2	MOTIVATION ET STRATEGIE POUR L'ETUDE DU COLLAGE DE JONCTION	23

Chapitre 2

1	PROPRIETES DES MATERIAUX III-V	30
1.1	PROPRIETES DE L'INP ET DU GAAS A TEMPERATURE AMBIANTE	30
1.2	PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'INP ET DU GAAS	30
1.3	PROPRIETES MECANQUES	33
1.4	PROPRIETES METALLURGIQUES	34
1.5	PROPRIETES CHIMIQUES	38
1.6	BILAN	38
2	COLLAGE DIRECT CONDUCTEUR	40
2.1	PRINCIPE DU COLLAGE DIRECT	40
2.2	PREPARATION DE SURFACES	41
2.3	MISE EN CONTACT DES SUBSTRATS	46
2.4	RECUIT DE CONSOLIDATION	47
2.5	PERFORMANCES ELECTRIQUES	48
2.6	RESUME	50
3	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	51
3.1	CARACTERISATIONS DE SURFACES	51
3.2	CARACTERISATIONS D'INTERFACES	53
3.3	SYNTHESE	60

4	CONCLUSION	61
----------	-------------------	-----------

Chapitre 3

1	L'HETEROJONCTION GaAs/InP	70
1.1	COMPORTEMENT ELECTRIQUE DU COLLAGE	70
1.2	HETEROJONCTION INP/GAAS IDEALE	71
1.3	HETEROJONCTION REELLE	72
1.4	RESUME ET STRATEGIE D'ETUDE	75
2	CONTACTS ELECTRIQUES	76
2.1	INTERFACE METAL/SEMICONDUCTEUR IDEALE	76
2.2	MOTIVATION	77
2.3	PRINCIPE D'EXTRACTION DE LA RESISTANCE DE CONTACT METAL/SEMICONDUCTEUR	81
2.4	CHOIX DU TYPE DE CONTACT	84
2.5	CARACTERISATION ELECTRIQUE DE CONTACTS GE	85
2.6	COMPREHENSIONS DES CONTACTS GE	87
2.7	SYNTHESE	90
3	VEHICULES DE TEST I(V) POUR LA CARACTERISATION DE L'INTERFACE DE COLLAGE	91
3.1	ETAT DE L'ART	91
3.2	DISPOSITIF « TRAITS DE SCIE »	93
3.3	PROCEDES DE REALISATION	97
3.4	AUTRES DISPOSITIFS	100
3.5	BILAN DE L'ETUDE ET CHOIX DU MOTIF DE TEST	101
4	CONCLUSION	102

Chapitre 4

1	COLLAGE HETEROSTRUCTURE	110
1.1	COLLAGE HYDROPHILE A	110
1.2	COLLAGE HYDROPHILE B	113
1.3	BILAN	123
2	COLLAGE HOMOSTRUCTURE	125
2.1	STRATEGIE D'ETUDE	125
2.2	CARACTERISATIONS PRELIMINAIRES	125
2.3	MORPHOLOGIE D'INTERFACE	127
2.4	COMPOSITION CHIMIQUE	128
2.5	COMPORTEMENT MECANIQUE	131
2.6	COMPORTEMENT ELECTRIQUE	132
2.7	RESUME ET RECOMMANDATIONS	133
3	COLLAGE AVEC OXYDE	137
3.1	PRINCIPE ET MOTIVATION DU COLLAGE AVEC OXYDE CONTROLE	137
3.2	OXYDES DE SURFACE	137
3.3	QUALITE DES SURFACES OXYDEES	139

3.4	PERFORMANCES DU COLLAGE GAAs/OXYDE/INP	142
3.5	SYNTHESE	144
4	CONCLUSION	146

Chapitre 5

1	MODELES D'INTERFACE HOMOGENE	152
1.1	PRELIMINAIRES	152
1.2	SIMULATION	157
1.3	CONDUCTION A TRAVERS UN OXYDE	160
1.4	TEST EN TEMPERATURE	163
1.5	BILAN	164
2	MODELE D'INTERFACE HETEROGENE	165
2.1	PROTOCOLE	165
2.2	ANALYSE I(V) EN TEMPERATURE	165
2.3	MODELE D'INTERFACE HETEROGENE	169
2.4	RESUME	173
3	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	174

Chapitre 6 et Annexe

1	SUR LA CARACTERISATION	184
1.1	SIMULATION DU CONTACT METAL/III-V	184
1.2	CARACTERISATION ELECTRIQUE	187
1.3	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)	188
2	SUR LE DOPAGE	189
3	FICHIERS DE SIMULATION	190
3.1	MOTIF C-TLM	190
3.2	MOTIF « TRAITS DE SCIE »	191
3.3	MODELES D'INTERFACE HOMOGENE AVEC CHARGE	193
3.4	MODELE D'INTERFACE HOMOGENE AVEC OXYDE	195
3.5	MODELE D'INTERFACE HETEROGENE	197

Glossaire

ADEME Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

AM1.5 Irradiance du spectre solaire pour un ensoleillement direct en atmosphère terrestre (*air mass* en anglais)

AFM Microscopie à force atomique (*atomic force microscopy* en anglais)

CTE Coefficient d'expansion thermique (*coefficient of thermal expansion* en anglais)

E_A Énergie d'activation ($E_C - E_F$ ici)

EDX Analyse dispersive en énergie (*energie dispersive x-ray spectroscopy* en anglais)

FTIR Analyse infra-rouge par transformée de Fourier (*Fourier transform infrared technology* en anglais)

I(V) Technique de mesure de courant en fonction de la tension

ISL Couche intermédiaire métal/semiconducteur (*intermediate semiconductor layer* en anglais)

OCDE Organisation de coopération et de développement économique

RMS Valeur quadratique de la rugosité (*root mean square* en anglais)

RTA Recuit thermique rapide (*rapid thermal annealing* en anglais)

SAM Microscopie acoustique à balayage (*scanning acoustic microscopy* en anglais)

SIMS Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (*secondary ion mass spectroscopy* en anglais)

TCAD Modélisation du fonctionnement de dispositifs électroniques (*technology computer aided design* en anglais)

TEM Microscopie électronique à transmission (*transmission electron microscopy* en anglais)

TLM Mesure de résistance de contact par la technique de la longueur de transfert (*transfert length method* en anglais) avec variante avec des cercles concentration (c-TLM pour *circular TLM*)

XPS Spectroscopie des photo-électrons utilisant les rayons X (*X-ray photoelectron spectroscopy* en anglais).

RRX Réflectivité de rayon X

Chapitre 1

Contexte

Introduction

L'objectif du chapitre est de comprendre les motivations de l'étude du collage III-V dans le contexte énergétique mondial. Dans la première partie, nous parlerons de l'intérêt d'une énergie produite à partir d'une source renouvelable comme le solaire photovoltaïque. Dans la deuxième partie, nous verrons, qu'au sein de ce secteur, la technologie dite à concentration ou « concentrated photovoltaic » (CPV) est une voie intéressante pour dépasser les limites d'efficacité actuelles, même si elle présente certaines contraintes technologiques. Dans la troisième partie, nous montrerons alors que son développement peut être conditionné à des améliorations dont l'utilisation du collage direct. Ce collage exploité pour de nouveaux matériaux est une option d'avenir sous réserve d'une étude dédiée. C'est l'objectif de ce manuscrit.

Sommaire du chapitre 1

1	CONTEXTE ENERGETIQUE	13
1.1	PRODUCTION D'ENERGIE	13
1.2	L'ENERGIE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE	13
1.3	VISION ECONOMIQUE	14
2	CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE A HAUT RENDEMENT	16
2.1	PRINCIPE D'UNE CELLULE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE	16
2.2	LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE A CONCENTRATION (CPV)	16
2.3	PERFORMANCES DES CELLULES A TRIPLES JONCTIONS	17
2.4	VOIES D'AMELIORATION VERS LES CELLULES A 4 JONCTIONS	19
2.4.1	LIMITE DE LA CELLULE A TRIPLE JONCTIONS	19
2.4.2	INTERET DE LA 4EME JONCTION	20
3	OBJECTIF DE LA THESE POUR LE DEVELOPPEMENT DU COLLAGE GAAS/INP	22
3.1	PRESENTATION DE LA STRUCTURE SMARTCELL	22
3.1.1	ETAT DE L'ART	22
3.1.2	SMARTCELL	22
3.2	MOTIVATION ET STRATEGIE POUR L'ETUDE DU COLLAGE DE JONCTION	23
3.2.1	RESISTANCE D'INTERFACE DE COLLAGE	23
3.2.2	OBJECTIFS DE LA THESE	24

1 Contexte énergétique

1.1 Production d'énergie

D'après l'économiste Jeremy Rifkin, le développement industriel de notre société moderne est le fruit de plusieurs révolutions industrielles où se combinent un nouveau moyen de déplacement, de communication et de production d'énergie [1]. De nouvelles solutions de mobilités (notamment les transports urbains et partagés), l'avènement d'internet et l'émergence des énergies renouvelables nous engageraient dans un nouvel essor, concomitant avec une crise des énergies fossiles (raréfaction du pétrole, tension diplomatique liée au gaz, crise de confiance liée à la sécurité de l'énergie nucléaire dans l'après Fukushima). La part des énergies non fossiles, aujourd'hui de 20%, augmente ainsi considérablement avec l'usage croissant de l'électricité dans la facture énergétique totale [2]. Il faut également noter le potentiel de raccordement de près de 1,3 milliard de personnes encore actuellement sans accès à l'électricité.

La diversification énergétique correspond à un besoin stratégique, politique et écologique fort avec des problématiques de disponibilités des ressources et d'empreintes environnementales. Parmi les sources disponibles, l'hydraulique arrive en tête, mais l'on peut aussi citer l'éolien, la géothermie, la biomasse et le solaire. Cette dernière catégorie recouvre le solaire thermique, où une turbine est actionnée par transfert thermique à de la vapeur d'eau pour de la production électrique, et le solaire photovoltaïque, fournissant une puissance électrique. Nous nous intéressons à ce cas précis.

1.2 L'énergie solaire photovoltaïque

Antoine Becquerel a présenté l'« effet Photovoltaïque » à l'académie des sciences en 1839 [3]. Plus de 150 ans plus tard, le photovoltaïque utilisable par tous est une réalité. Son déploiement au niveau international est exponentiel et est mené par le trio Chine / Japon / Etats-Unis, avec près de 140 Gigawatt installés en 2013 (Figure 1.1 et figure 1.2) [4]. Ceci provient de l'augmentation régulière du rendement des cellules (Figure 1.4), de la diminution du prix de production et d'installation des modules solaires et de l'augmentation de capital venant des investisseurs privés qui considèrent le secteur comme peu risqué sur le long terme. Il faut noter également que, contrairement à une idée reçue, l'Agence Internationale de l'Energie rappelle que les énergies durables sont quatre fois moins subventionnées que les sources fossiles (culminant à près de 550 milliards de dollars pour sécuriser les productions notamment). Même cet état de fait n'empêche plus l'énergie solaire d'être compétitive et d'atteindre la parité réseau (coût de l'électricité d'origine photovoltaïque égale au prix moyen de l'électricité achetée sur le réseau électrique local) dans la plupart des pays industrialisés. En 2014, la demande en panneaux solaire a dépassé l'offre et l'on prévoit déjà une pénurie dans les prochaines années [5].

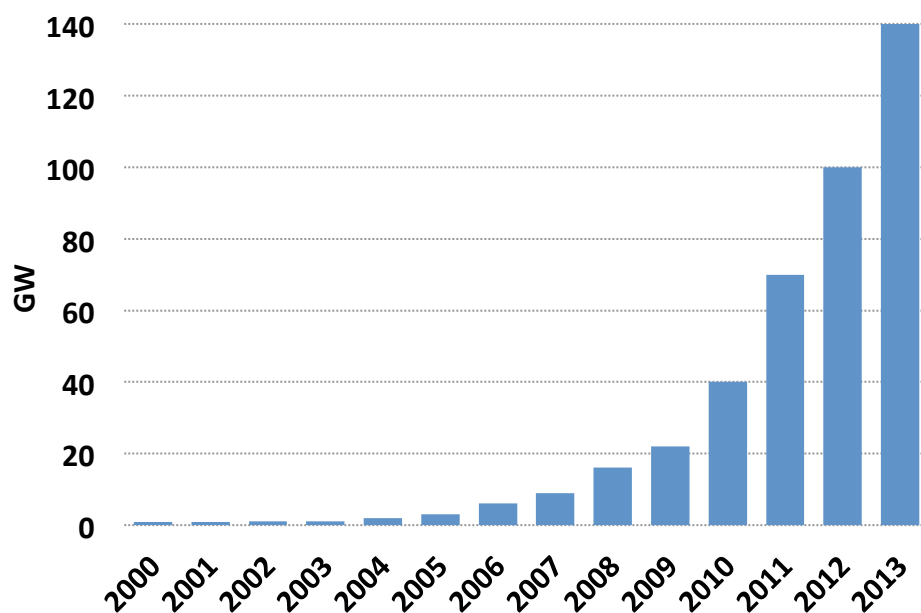


Fig. 1.1 – Evolution chronologique des installations photovoltaïques dans le monde en GigaWatt [4]

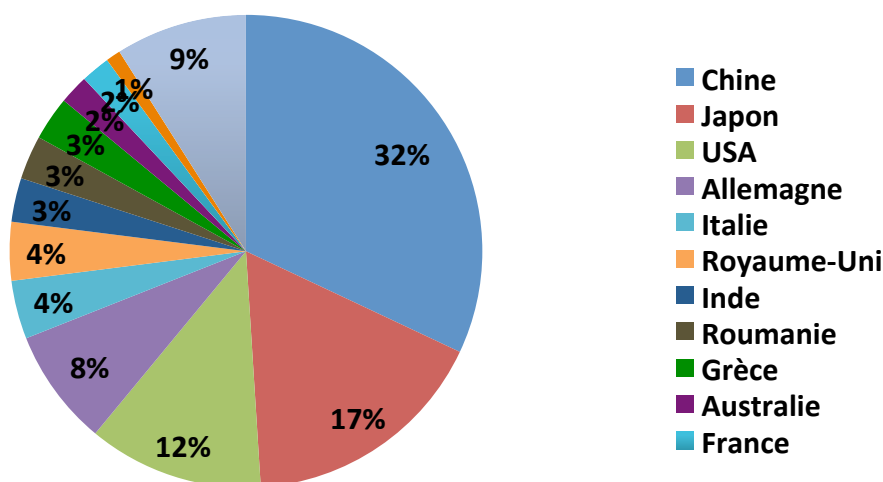


Fig. 1.2 – Parts de marché mondial du parc solaire photovoltaïque installé [4]

1.3 Vision économique

La démocratisation du solaire photovoltaïque est donc un phénomène réel et pérenne. La France souffre d'un retard structurel dû au moratoire de 2010 et le manque de politiques incitatives qui auraient dû en découler [6]. Avec un prix du marché de l'électricité de 40€/MWh, le pays fait figure d'exception au sein des pays de l'OCDE (50 à 75€/MWh) [7]. Mais même avec un coût si bas, le solaire est aujourd'hui compétitif si on prend en compte les coûts cachés [8] (sécurisation géostratégique, acheminement pour le pétrole et le gaz et surtout démantèlement des installations nucléaires).

La démocratisation du solaire photovoltaïque cache néanmoins une réalité multiple. L'intermittence de cette source d'énergie est un faux problème. Le photovoltaïque n'ayant vocation qu'à être une part (certes non négligeable) du mix énergétique, nous pouvons envisager cela comme une flexibilité supplémentaire ajoutée au réseau. C'est ce que rappelle le récent rapport de l'ADEME qui évalue l'hypothèse d'une production d'énergie 100% renouvelable à l'horizon 2050 [9] : le triptyque envisagé s'articule autour du photovoltaïque, de l'éolien et de systèmes de stockages adéquats. Au travers de différents scénarios (fonction du niveau d'acceptation, du pourcentage des technologies dans le mix, du degré de politique incitative, etc.), il est montré qu'une production électrique entièrement d'origine renouvelable serait réaliste et robuste pour un coût de 119 €/MWh (contre 91 €/MWh aujourd'hui). Toutefois, la généralisation d'installations solaires décentralisées est, pour le moment, ingérable tant qu'un réseau électrique « intelligent » (ou *Smartgrid*) ne sera pas à même de contrôler la distribution et la consommation de manière plus dynamique [10]. Pourtant, au-delà des performances électriques, de nouveaux modèles d'affaire viennent appuyer le développement de la filière pour s'adapter au paradigme actuel de consommation de l'énergie. Des entreprises comme SolarCity, intègrent les différents métiers du secteur, pour eux-mêmes installer les panneaux chez les particuliers, gérer la consommation et la distribution au réseau pour fournir un prix d'électricité moins volatil et plus faible que le marché [11]. Des positionnements stratégiques ont été également choisis par des entreprises comme SOITEC : installer les panneaux photovoltaïques sous forme de fermes solaires centralisées directement utilisables par les collectivités locales. Ces aires de production doivent leur intérêt à l'utilisation de cellules solaires photovoltaïques de très haute efficacité dites à haut rendement sur lesquelles la lumière du soleil est concentrée.

2 Cellule photovoltaïque à haut rendement

2.1 Principe d'une cellule solaire photovoltaïque

L'effet photovoltaïque se manifeste sur une jonction p-n éclairée [12]. Les photons d'énergie suffisante créent des paires électron/trou qui sont spatialement séparées par l'action du champ électrique présent dans la jonction. Quand un porteur minoritaire photo-généré atteint la zone de déplétion, il est attiré par le champ électrique vers la zone où il deviendra porteur majoritaire. Si l'émetteur et la base de la jonction sont connectés ensemble, un courant circule alors dans le circuit et une puissance peut être produite et récupérée.

Nous qualifions alors l'efficacité de conversion énergétique d'une cellule solaire par le ratio de la puissance électrique produite par celle-ci sur l'énergie lumineuse reçue par unité de temps. Cette efficacité est fonction du matériau semiconducteur utilisé, via son énergie de bande interdite E_G et de l'énergie $h\nu$ des photons incidents. Si $h\nu \geq E_G$ le photon est absorbé et converti en énergie électrique et l'excès d'énergie $h\nu - E_G$ est perdu en dissipation thermique. Si le photon possède une énergie inférieure à E_G , il n'est pas absorbé. Une cellule est donc intrinsèquement limitée par la propension du matériau de la jonction p-n à absorber le spectre lumineux. Pour le silicium, composant près de 90% des cellules aujourd'hui, le rendement maximum atteignable est proche de 31% pour une illumination naturelle de 1000 W/m^2 (dit 1 soleil ou 1X) [13].

2.2 La cellule photovoltaïque à concentration (CPV)

Pour augmenter cette efficacité, une solution technologique consiste à utiliser des cellules solaires multi-jonctions. Dans ce cas, le rendement théorique monterait à 69,9% pour 1000 W/m^2 et atteindrait 86,8% à la concentration maximale [14]. L'idée fondatrice de ce type de structure consiste à diviser le spectre solaire en plusieurs zones d'absorption de longueurs d'onde. Une sous-cellule capte les photons correspondant à une zone spécifique du spectre solaire. Sur la figure 1.3 nous représentons l'irradiance spectrale AM1.5 correspondant au rayonnement ayant subi des absorptions dans l'atmosphère (ozone, etc.) et illuminant les cellules solaires à la surface de la terre. Dans ces structures, l'énergie de bande interdite de chacun des matériaux décroît de la première cellule, en face avant, à la dernière, en face arrière (substrat de germanium dans l'exemple donné ici) réduisant ainsi au minimum les pertes dues à la thermalisation des porteurs chauds et de la transmission des photons de basse énergie. Les sous-cellules sont connectées en série et l'ensemble agit comme un filtre en énergie passe-bas de photons. Au final, une plus grande partie du spectre solaire est captée et l'essentiel des photons composant la lumière du soleil est absorbé et converti en énergie électrique.

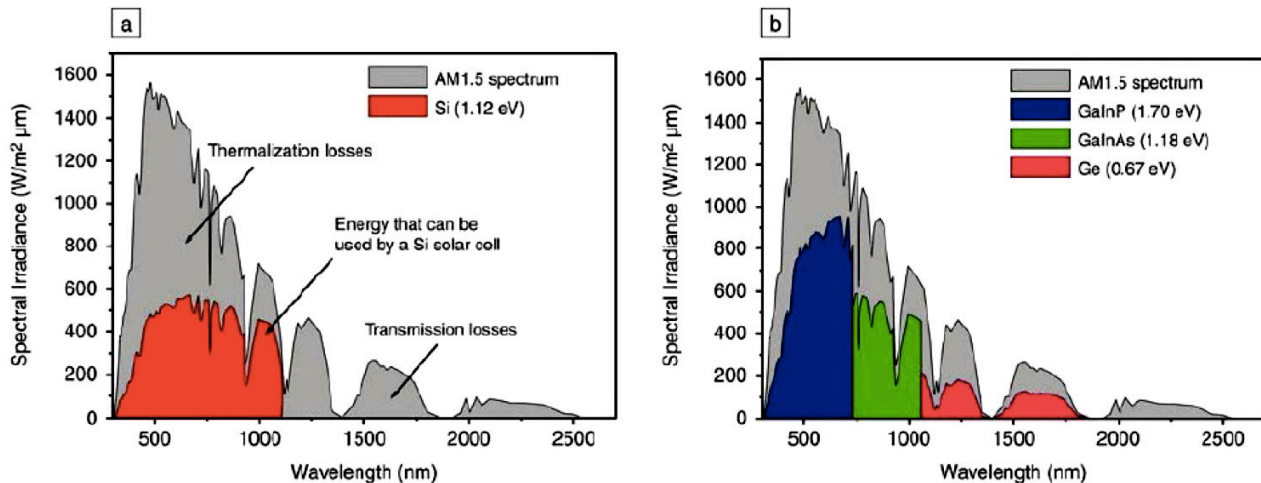


Fig. 1.3 - Spectre solaire AM 1.5 avec les absorptions théoriques pour (a) une cellule solaire Si et (b) un cellule solaire multi-jonction $Ga_{0.35}In_{0.65}P/Ga_{0.83}In_{0.17}As/Ge$ [14]

Originellement développées pour le spatial, le principal problème de ce type de structure provient du coût. Pour que cette technologie devienne rentable il faut utiliser des concentrateurs capables, au moyen de miroirs et de lentilles, de concentrer la lumière du soleil, d'un facteur X, sur la cellule et ainsi augmenter son rendement. On diminue d'autant la surface de matériau nécessaire pour atteindre une puissance donnée. A des facteurs de concentration élevés, des réductions appréciables du coût d'exploitation peuvent être atteintes. Par exemple, une cellule GaInP/GaAs/Ge avec une efficacité de 33,7% à 1000X et un coût de \$10/cm² est plus rentable qu'une cellule Si avec une efficacité de 28% à 200X et un coût de \$0.50/cm² [15]. Pour une étude plus rigoureuse, il faut prendre en compte la nature de la cellule, sa position et l'heure à laquelle sont faites les mesures. A noter également que le système de concentration nécessite un rayonnement direct et donc l'utilisation de modules suivant la course du soleil (ou *tracker*) dans des zones à fort ensoleillement.

2.3 Performances des cellules à triples jonctions

Parmi l'ensemble des technologies utilisées pour développer les cellules solaires photovoltaïques, les multi-jonctions sont celles qui ont subi les plus fortes augmentations de rendement (figure 1.4) [16]. Elles ont gagné près de 10% en l'espace d'une décennie pour dépasser aujourd'hui les 45% d'efficacité et on peut envisager raisonnablement les 50% dans un futur proche. Si elles sont plus complexes, elles possèdent aussi un nombre important de paramètres sur lesquels agir pour dépasser cet état de l'art.

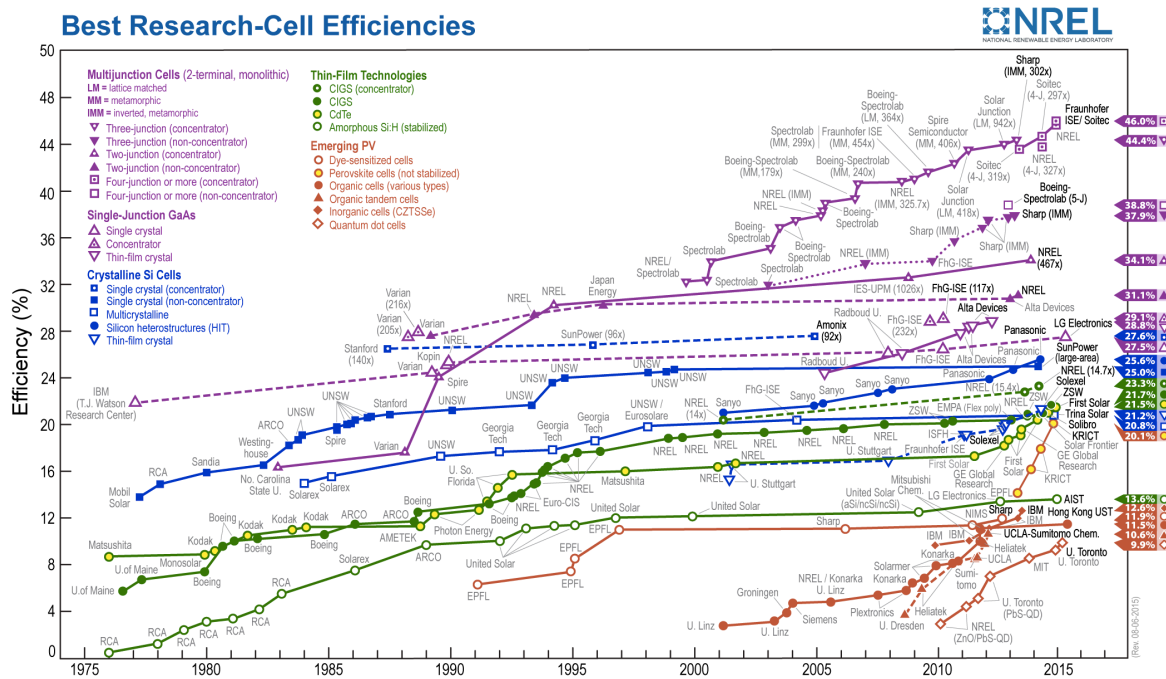


Fig. 1.4 – Evolution chronologique des records d'efficacités pour les différentes technologies de cellules solaires [16]

Il est d'ailleurs intéressant de comparer l'influence de la cellule par rapport aux autres composantes d'un module photovoltaïque. En figure 1.5, nous avons représenté les origines et les ordres de grandeurs des pertes admises dans un dispositif ConcentrixTM de SOITEC, avec une cellule triple jonctions à 37% d'efficacité. Différentes variables comme l'échauffement ou le transformateur AC/DC influent de quelques pourcents. Mais, tandis que le système optique de concentration du rayon lumineux provoque 15% de perte, c'est bien la cellule qui contribue pour plus de la moitié de l'efficacité du module, la ramenant à 26,5%. Comme nous l'avons calculé, augmenter l'efficacité de la cellule de 5%, permet d'augmenter le rendement du module de 3,5%. L'amélioration de la cellule est donc critique pour optimiser le rendement du module.

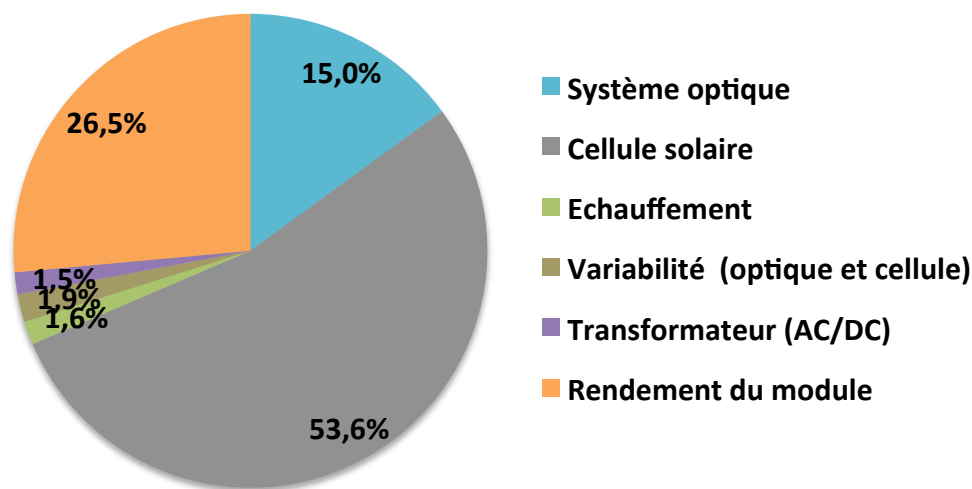


Fig. 1.5 – Pertes de puissance pour les différents éléments composants un module ConcentrixTM avec une cellule de 37% d'efficacité

2.4 Voies d'amélioration vers les cellules à 4 jonctions

2.4.1 Limite de la cellule à triple jonctions

L'augmentation significative de l'efficacité de la cellule solaire va avec l'association de différents matériaux semiconducteurs. Leur intégration suppose généralement des étapes de croissance par épitaxie prenant en compte trois aspects :

- Le choix des matériaux avec des largeurs de bande interdite complémentaires à définir pour obtenir le meilleur rendement ;
- L'accommodation des réseaux de mailles pour limiter les contraintes et défauts dans les dispositifs (diminuant les performances électriques) ;
- Le coût de revient et la vitesse du procédé de fabrication à réduire pour améliorer l'intérêt économique au niveau industriel de la technologie.

Prenons l'exemple d'une cellule triple jonctions Ge/GaInAs/InGaP où il faut atteindre un compromis entre l'adéquation des énergies de bande interdite et le faible écart du paramètre de maille. La figure 1.6 met en avant des désaccords de maille de 4% en passant du Ge au GaInAs puis au InGaP ce qui engendre des densités non négligeables de dislocations et une dégradation des performances en agissant comme autant de centres de recombinaison pour les porteurs [17]. Une manière de résoudre partiellement cela est d'ajouter une couche tampon (*buffer layer*) dont la composition varie graduellement (cellules dites *lattice-matched*), ou par marches (cellules dites *lattice-mismatched* ou *metamorphic*), afin de concentrer les dislocations pour limiter leur propagation dans les couches voisines [18]. Il est également impossible de connecter directement les sous-cellules entre elles puisque les 5 diodes présentes dans la structure (n-p/n-p/n-p) seraient bloquées. Des diodes tunnel intermédiaires (fortement dopées) sont utiles pour résoudre cette difficulté. Elles permettent aux porteurs de transiter par effet tunnel d'une sous-cellule à l'autre [19].

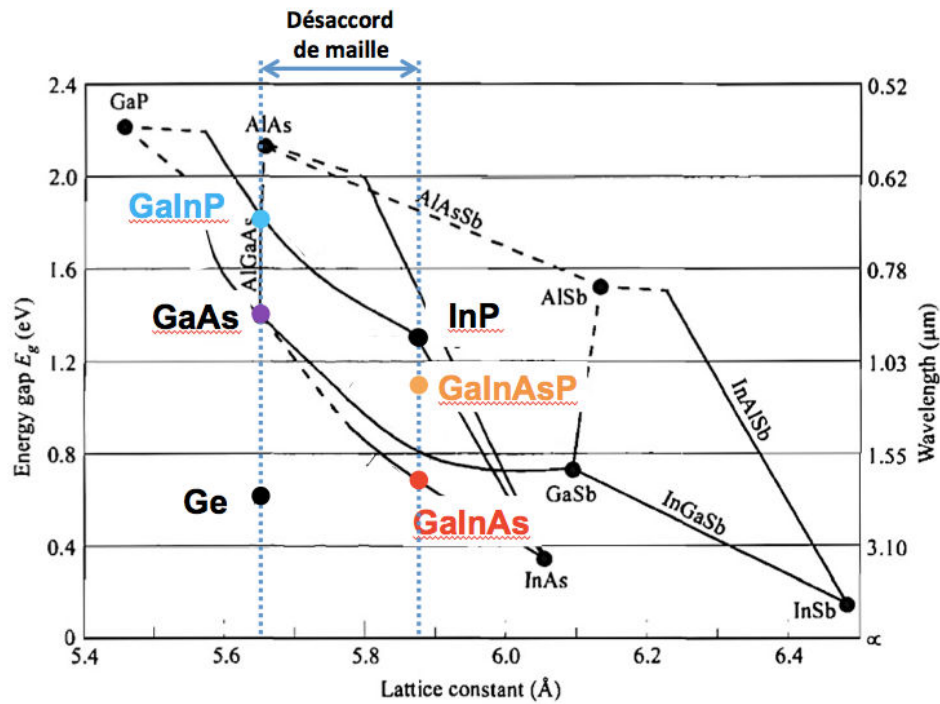


Fig. 1.6 – Energie de gap en fonction du paramètre de maille pour les semiconducteurs III-V usuels (diagramme original tiré de [12])

Toutefois, le rendement de la cellule à triples jonctions est intrinsèquement limité car elle ne convertit pas les photons dans toutes les longueurs d'onde du spectre solaire. Mais si l'on ajoute de nouvelles jonctions, des précautions sont à prendre en compte car, avec des diodes en série, un faible courant provoquerait une limitation globale du dispositif :

1. A mesure qu'on ajoute des jonctions à l'empilement, la qualité cristalline des couches supérieures est dégradée, et ce, même avec des zones tampons. Après plusieurs désaccords de maille pour passer d'un matériau à l'autre, les jonctions du dessus (fin de la croissance) peuvent être sérieusement dégradées, augmentant les recombinaisons des porteurs.
2. Ces jonctions supérieures sont aussi, par nature, limitantes car elles concernent les longueurs d'ondes entre 400 et 700 nm, là où le spectre solaire est le plus atténué par l'atmosphère.

2.4.2 Intérêt de la 4ème jonction

Comme expliqué précédemment, l'ajout de jonctions est difficile car on risque de limiter le courant et d'augmenter les recombinaisons. Pourtant, le seuil des 4 jonctions est stratégique pour passer de 40 à 50% de rendement et permettre au photovoltaïque à concentration de devenir l'option la plus compétitive d'un point de vue économique. Les simulations de rendement reportées en figure 1.7 (correspondant à l'efficacité théorique maximale simulée par la méthode de « limite de Shockley-Queisser » ou *detailed balance limit calculation*) pour un ensoleillement d'équinoxe d'automne sous 500X AM1.5 (soit un spectre AM1.5 concentré 500

fois) induisent une augmentation significative autour de 8% en passant de 3 à 4 jonctions [20]. Cette charnière est d'autant plus importante que la diminution du coût de production (basé sur l'optimisation de la géométrie des structures et de la filière de croissance par épitaxie) est estimée à près de 20% [18]. Enfin, l'accroissement de rendement d'environ 4%, qu'on peut espérer en passant de 4 à 6 jonctions, ne justifie pas l'accroissement de la complexité technologique pour une diminution du coût de seulement 9%. Le bond technologique de 3 à 4 jonctions est donc le seuil critique à passer.

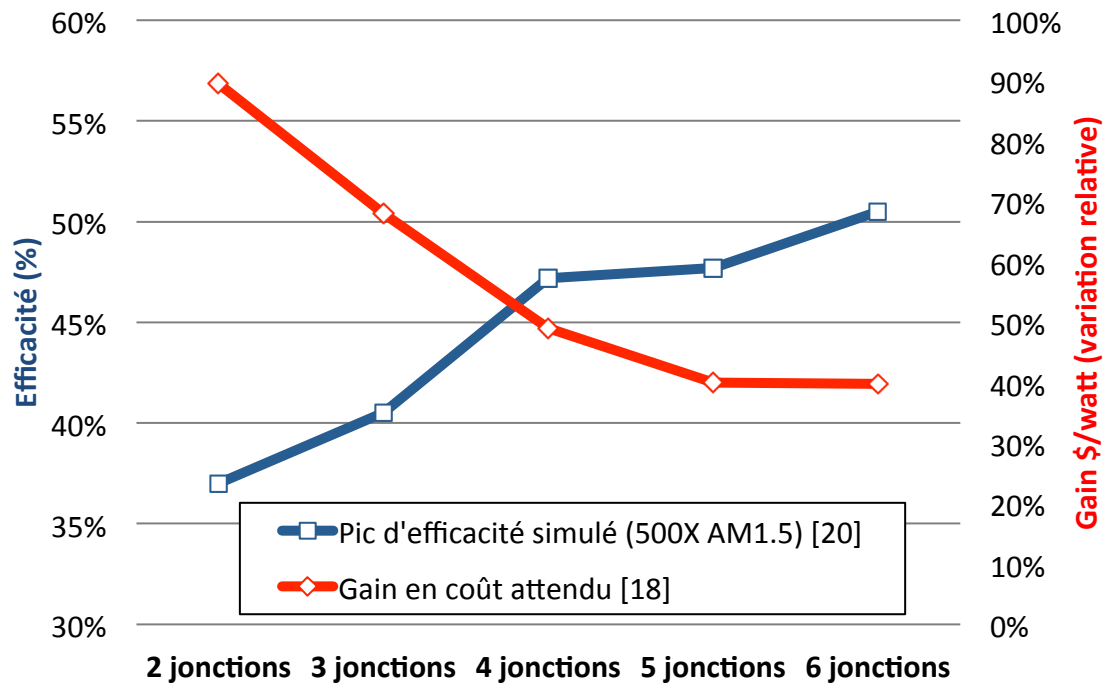


Fig 1.7 – Pour différentes multi-jonctions, pic d'efficacité théorique à ensoleillement donné [20] et gain du coût de production de l'énergie solaire [18]

3 Objectif de la thèse pour le développement du collage GaAs/InP

3.1 Présentation de la structure SmartCell

3.1.1 Etat de l'art

Jusqu'en 2013, les records mondiaux d'efficacité ont été obtenus avec des cellules triple jonctions, sans dépasser les 44,4% de Sharp (figure 1.4) [21]. Ces cellules sont généralement constituées d'un seul empilement avec une ingénierie fine de croissance par épitaxie et un coût élevé. Les concepts de cellule à 4 jonctions, reprenant le même principe d'une croissance unique de matériaux, sont d'autant moins viables pour une exploitation industrielle CPV [22], [23]. Mais des avancées ont été réalisées avec des cellules par croissance inversée (*inverted solar cell*) c'est-à-dire avec une épitaxie à partir de la cellule au plus grand gap, pour reporter l'empilement sur une embase métallique [24]. C'est surtout en 1997 qu'une approche neuve a été proposée en utilisant le collage direct [25]. Le principe de cette brique technologique sera détaillé dans la suite du manuscrit et constitue le cœur de l'étude. Il s'agit ici d'user du collage pour empiler deux blocs de sous cellules épitaxiées comme, par exemple, 2 jonctions InGaP/GaAs (substrat GaAs) reportées sur 2 jonctions InGaAsP/InGaAs (substrat InP) [17]. En s'affranchissant de l'épitaxie au milieu du dispositif, cette technique permet de confiner les défauts cristallins près de la zone de collage. Celle-ci doit être électriquement et optiquement transparente. De plus, si les substrats et les films sont séparables, la réutilisation des substrats est envisageable pour réduire le coût de production de la cellule solaire.

3.1.2 SmartCell

La cellule SmartCell développée dans le cadre de la collaboration SOITEC – CEA LETI – Fraunhofer ISE est formée de 4 jonctions GaInAs/GaInAsP/GaAs/GaInP et a repoussé plusieurs fois le record mondial (figure 1.8). Au moment de cette rédaction, elle atteint 46% d'efficacité en reprenant les principes du paragraphe précédent [26], [27]. Deux structures épitaxiées à faible rugosité de surface sont assemblées par collage direct après des nettoyages spécifiques. Le procédé Smart CutTM appliqué aux matériaux III-V est utilisé pour démonter et réutiliser les substrats de croissance InP et GaAs afin de rendre le procédé économique. L'objectif est ainsi de combiner de manière simple et rapide des structures de grande qualité cristalline pour obtenir les meilleures performances de chaque sous-cellule. D'après les simulations du Fraunhofer ISE, un rendement de 50% est atteignable si l'interface de collage présente peu de défauts. En effet, la tension en circuit ouvert (V_{oc}) de l'édifice total doit correspondre à la somme des tensions de chacune des sous-cellules. Si des défauts sont présents, ils agissent comme autant de centres recombinants au passage des porteurs et diminuent d'autant la tension V_{oc} et donc l'efficacité du dispositif. Comme nous le détaillerons dans les chapitres 3, 4 et 5, le travail de thèse étudiera cette interface de collage GaAs sur InP, au cœur de la nouvelle structure, pour comprendre les mécanismes électriques qui régissent sa conduction et pour les optimiser.

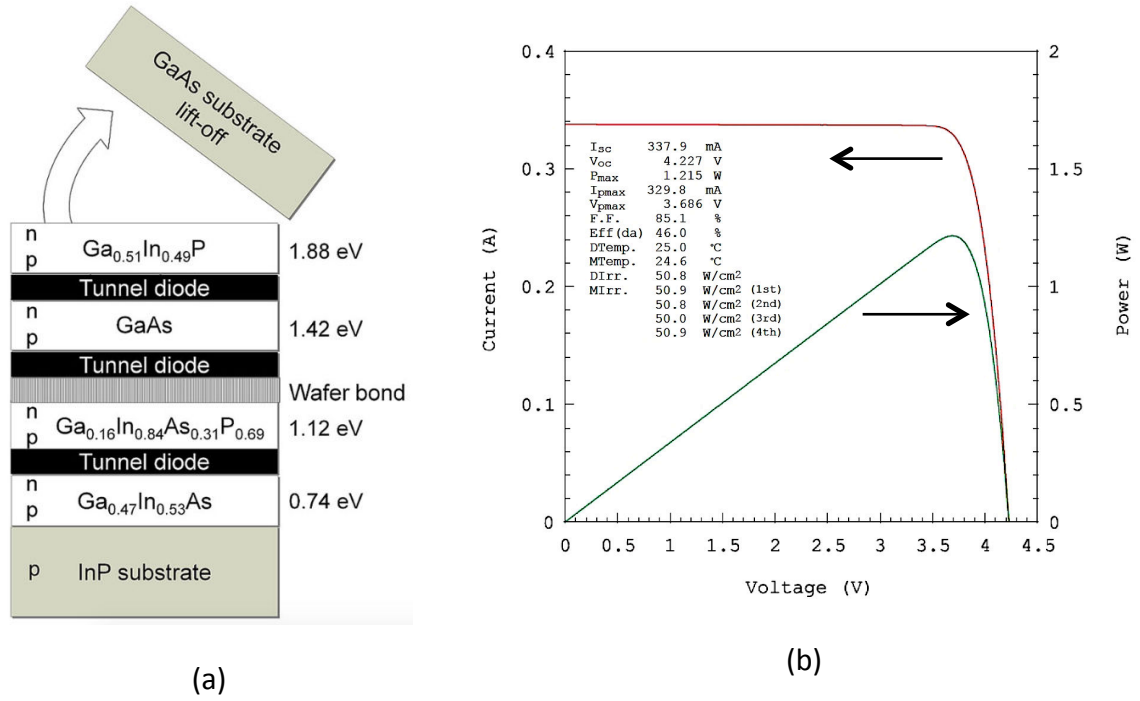


Fig. 1.8 – (a) Structure et (b) performance de la cellule solaire SmartCell de dimension 5,2 mm² mesurée à 25°C et à 297X sous AM1.5d (rayonnement direct du spectre AM1.5) [27]

3.2 Motivation et stratégie pour l'étude du collage de jonction

3.2.1 Résistance d'interface de collage

Si nous revenons à la représentation classique du modèle avec simple diode de la cellule solaire, nous pouvons qualifier celle-ci par une résistance série totale résumant toutes les pertes possibles des couches émettrices et interfaces de l'empilement (contact et collage). Typiquement, l'interface de collage est la source majeure de résistance série avec une valeur de l'ordre de 10 mΩ.cm² [27]. Il est donc primordial, d'optimiser son comportement électrique pour qu'il soit ohmique et avec la plus faible résistance série. La perte de puissance par effet joule à l'interface de collage doit être négligeable devant la puissance photogénérée de la diode SmartCell, ce qui revient à une chute de potentiel négligeable de la tension de circuit-ouvert V_{oc} (pour *open-circuit voltage*). La figure 1.9 (b) indique une valeur de V_{oc} de 4,227 V pour un courant de court-circuit ou *short-circuit current* I_{sc} de 337,9 mA, soit une densité $J_{sc}=6,5 \text{ A.cm}^{-2}$ ramenée à la surface (5,2 mm²). En termes de résistance, nous devons donc suivre la condition suivante : $R_{int} \ll V_{oc}/J_{sc}$, soit, avec les valeurs précédentes :

$$R_{int} \ll \frac{V_{oc}}{J_{sc}} = \frac{4,227 \text{ V}}{6,5 \text{ A.cm}^{-2}} = 0,65 \Omega.\text{cm}^2 \Rightarrow R_{int} \leq 1 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2 \quad (\text{eq. 1.1})$$

Nous pouvons expliciter la variation de l'efficacité $\Delta\eta/\eta$ de la cellule en fonction de la résistance d'interface R_{int} , en supposant les autres paramètres indépendants et constants [15]. On a :

$$\eta = \frac{V_{OC} I_{SC}}{P_{in}} FF \text{ avec } FF = FF_0 \left(1 - R_{series} \frac{I_{SC}}{V_{OC}}\right) \quad (eq. 1.2)$$

où P_{in} est la puissance incidente (à 297X ici), FF le fill factor et FF_0 le fill factor non affecté par la résistance série.

$$Et \frac{\Delta\eta}{\eta} = \frac{|\eta_{variation} - \eta_{Vexpérimental}|}{\eta_{variation}} = \frac{I_{SC}^2 FF_0}{P_{in}} \frac{\Delta R_{series}}{R_{series}} \quad (eq. 1.3)$$

L'équation 1.3 met en valeur le gain de rendement de l'ordre de 1% pour 10% d'optimisation de la résistance d'interface. Même si cette valeur ne constitue qu'une première approximation elle indique néanmoins un effet remarquable de l'optimisation électrique de l'interface de collage qui justifie une étude dédiée.

3.2.2 Objectifs de la thèse

Ce chapitre a montré que l'optimisation de la cellule à 4 jonctions passe nécessairement par l'amélioration du collage GaAs/InP. Cela suppose d'identifier les mécanismes régissant ses performances électriques puis les paramètres technologiques qui en sont à l'origine (procédé de fabrication, matériaux, etc.). L'objectif de la thèse est de fournir un cadre de compréhension du comportement physique prenant en compte les paramètres du procédé de collage. L'étude présentée se concentre donc sur l'interface de collage et la caractérisation de l'état physico-chimique et du comportement électronique de l'interface GaAs/InP. Le procédé de collage doit être maîtrisé et répétable pour contrôler l'état d'interface obtenu. Nous mettrons en avant, à travers différentes mesures (TEM, XPS, SIMS, etc.), le rôle fondamental de l'oxyde, à partir duquel nous proposerons une voie d'amélioration originale du collage. Nous relierons cet aspect aux conditions de collage (préparation de surface), au budget thermique appliqué et au type de structure (hétérostructure, mais aussi homostructure). Ce cadre global sera accompagné d'une étude électrique dédiée pour comprendre la structure électronique de l'interface. Un outil de simulation électrique se révèlera utile pour étudier l'influence des différents paramètres sur les dispositifs. Enfin nous introduirons une nouvelle vision physique de la structure pour expliquer sa conduction en fonction de sa reconstruction, de la tension et de la température de fonctionnement.

La suite du manuscrit est donc composée de 3 chapitres de résultats, en plus de la partie 2 sur l'état de l'art et la conclusion. Le chapitre 3 présente en détail les outils de caractérisation électrique mis en œuvre pour déterminer précisément le comportement de conduction du collage et les problématiques associées. Le chapitre 4 décrit la réalisation de structures III-V avec différentes variantes de matériaux et de procédés de fabrication sur la base de caractérisations et d'études bibliographiques. Enfin le chapitre 5 présente l'élaboration du modèle électrique du collage avec la mise en parallèle des résultats expérimentaux des précédents chapitres, des mesures complémentaires et l'outil de simulation.

Bibliographie

- [1] J. Rifkin, "La troisième révolution industrielle. Comment le pouvoir latéral va transformer l'énergie, l'économie et le monde," *Les Liens qui Libèrent*, Paris, 2012.
- [2] IEA, "Tracking Clean Energy Progress 2014," *Energy Technology Perspectives 2014 excerpt IEA Input to the Clean Energy Ministerial*, Paris, 2014.
- [3] A. E. Becquerel, "Memoire sur les effets d'électriques produits sous l'influence des rayons solaires," *Acad. des Sci.*, vol. 9, pp. 561–567, 1839.
- [4] IEA-PVPS, "Trends 2014 in photovoltaic applications," *Survey report of selected IEA countries between 1992 and 2013*, vol. T1–25:2014, Paris, 2014.
- [5] E. Goossens, "Solar Boom Driving First Global Panel Shortage Since 2006," *Bloomberg*, New York, 2014.
- [6] J.-M. Gradt, "Energies renouvelables : le photovoltaïque au plus bas depuis 2009," *Les Echos*, Paris, 2014.
- [7] Lazard, "Lazard's levelized cost of energy analysis," *Study's report*, no. version 8.0, Paris, pp. 0–19, 2014.
- [8] D. Cardwell, "Solar and Wind Energy Start to Win on Price vs. Conventional Fuels," *The New York Times*, New York, 2014.
- [9] ADEME, "Vers un mix électrique 100% renouvelable en 2050," *Rapport d'étude ADEME / Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie*, Paris, 2015.
- [10] A. Catalin, F. Covrig, M. Ardelean, J. Vasiljevska, M. S. Jiménez, C. Filiou, and D. G. Ener, "Smart Grid Projects Outlook 2014," *JRC science and policy reports*, Netherlands, 2014.
- [11] Wikipedia, "SolarCity," 2015.
- [12] S. M. Sze and K. K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition - Simon M. Sze, Kwok K. Ng," in *Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition.*; John Wiley & Sons, Inc.; NJ, 2007, pp. 164, 682.
- [13] A. Martí and G. L. Araújo, "Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 43, no. 2, pp. 203–222, 1996.
- [14] M. Yamaguchi, T. Takamoto, K. Araki, and N. Ekins-Daukes, "Multi-junction III-V solar cells: Current status and future potential," *Sol. Energy*, vol. 79, no. 1, pp. 78–85, 2005.

- [15] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley and Sons, 2011.
- [16] NREL, "Research Cell Efficiency Records," *Study, National renewable energy laboratory, National center for photovoltaics*, 2015.
- [17] K. Tanabe, "Low-Cost High-Efficiency Solar Cells with Wafer Bonding and Plasmonic Technologies," *Thesis*, California Institute of Technology, Pasadena, 2008.
- [18] R. K. Jones, P. Hebert, P. Pien, R. R. King, D. Bhusari, R. Brandt, C. Fetzer, and J. Ermer, "PROGRESS IN HIGH-EFFICIENCY TERRESTRIAL CONCENTRATOR SOLAR CELLS 1," *Contract*, pp. 2111–2116, 2009.
- [19] M. J. Archer, "Multijunction Solar Cells on Epitaxial Templates," *Thesis*, California Institute of Technology, Pasadena, 2008.
- [20] R. R. King, D. Bhusari, D. Larrabee, X. Liu, E. Rehder, K. Edmondson, H. Cotal, R. K. Jones, J. H. Ermer, C. M. Fetzer, D. C. Law, and N. H. Karam, "Solar cell generations over 40 % efficiency," 2012.
- [21] Sharp Corporation, "Sharp Develops Concentrator Solar Cell with World's Highest Conversion Efficiency of 44.4%," *Press release*, Tokyo, 2013.
- [22] D. J. Friedman, J. F. Geisz, A. G. Norman, M. W. Wanlass, and S. R. Kurtz, "0.7-eV GaInAs Junction for a GaInP/GaAs/GaInAs(1eV)/GaInAs(0.7eV) four-junction solar cell," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 1, pp. 598–602, 2006.
- [23] R. King, C. Fetzer, D. Law, K. Edmondson, H. Yoon, G. Kinsey, D. Krut, J. Ermer, P. Hebert, B. Cavicchi, and N. Karam, "Advanced III-V Multijunction Cells for Space," *2006 IEEE 4th World Conf. Photovolt. Energy Conf.*, pp. 1757–1762, 2006.
- [24] K. Tanabe, "A Review of Ultrahigh Efficiency III-V Semiconductor Compound Solar Cells: Multijunction Tandem, Lower Dimensional, Photonic Up/Down Conversion and Plasmonic Nanometallic Structures," *Energies*, vol. 2, no. 3, pp. 504–530, Jul. 2009.
- [25] P. R. Sharps, M. L. Timmons, J. S. Hills, and J. L. Gray, "Wafer bonding for use in mechanically stacked multi-bandgap cells," *Conf. Rec. Twenty Sixth IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, 1997.
- [26] F. Dimroth, "New world record for solar cell efficiency at 46%," *Press release, Fraunhofer ISE, CEA-LETI, SOITEC, Freiburg*, 2014.
- [27] F. Dimroth, M. Grave, P. Beutel, U. Fiedeler, C. Karcher, T. N. D. Tibbits, E. Oliva, G. Siefer, M. Schachtner, A. Wekkeli, A. W. Bett, R. Krause, M. Piccin, N. Blanc, C. Drazek, E. Guiot, B. Ghyselen, T. Salvetat, A. Tauzin, T. Signamarcheix, A. Dobrich, T. Hannappel, and K. Schwarzburg, "Wafer bonded four-junction GaInP / GaAs / GaInAsP / GaInAs concentrator

solar cells with 44.7 % efficiency," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 20, no. 1, pp. 277–282, 2014.

Chapitre 2

Etat de l'art

Introduction

L'objectif du chapitre est de faire un état des lieux de la connaissance en matière collage des matériaux III-V. Dans la première partie nous mettrons en avant certaines propriétés électriques qui justifient l'utilisation du GaAs et de l'InP dans l'industrie micro-électronique. Les propriétés mécaniques et métallurgiques utiles pour l'application visée seront également détaillées. La deuxième partie permettra d'appliquer ces concepts au procédé de collage direct en détaillant les différentes étapes de ce procédé. Nous conclurons, dans la troisième partie, avec une liste des techniques de caractérisations physico-chimiques de surfaces et d'interface qui seront appliquées dans les chapitres suivants.

Sommaire du chapitre 2

1	PROPRIETES DES MATERIAUX III-V	30
1.1	PROPRIETES DE L'INP ET DU GAAS A TEMPERATURE AMBIANTE	30
1.2	PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'INP ET DU GAAS	30
1.2.1	DOPAGE	30
1.2.2	INFLUENCE DU DOPAGE SUR LA RESISTIVITE DES SUBSTRATS	31
1.3	PROPRIETES MECANIQUES	33
1.3.1	MAILLE CRISTALLINE	33
1.3.2	DILATATION THERMIQUE	34
1.4	PROPRIETES METALLURGIQUES	34
1.4.1	PROPRIETES GENERALES	34
1.4.2	OXYDE D'INP	35
1.4.3	OXYDE DE GAAS	36
1.5	PROPRIETES CHIMIQUES	38
1.6	BILAN	38
2	COLLAGE DIRECT CONDUCTEUR	40
2.1	PRINCIPE DU COLLAGE DIRECT	40
2.2	PREPARATION DE SURFACES	41
2.2.1	VUE GENERALE	41
2.2.2	PREPARATION DE SURFACES HYDROPHOBES	43
2.2.3	LIMITE DE COLLAGE	44
2.3	MISE EN CONTACT DES SUBSTRATS	46
2.4	RECUIT DE CONSOLIDATION	47
2.5	PERFORMANCES ELECTRIQUES	48
2.6	RESUME	50
3	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	51
3.1	CARACTERISATIONS DE SURFACES	51
3.1.1	ANGLE DE GOUTTE	51
3.1.2	MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	51
3.1.3	ELLIPSOMETRIE	52
3.1.4	SPECTROSCOPIE PHOTO-ELECTRONIQUE (XPS)	52
3.2	CARACTERISATIONS D'INTERFACES	53
3.2.1	COURBURE (FLECHE)	53
3.2.2	ENERGIE DE COLLAGE	54
3.2.3	MICROSCOPIE ACOUSTIQUE A BALAYAGE (SAM)	55
3.2.4	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (TEM)	56
3.2.5	ANALYSE DISPERSIVE EN ENERGIE (EDX)	56
3.2.6	SPECTROSCOPIE DE MASSE A IONISATION SECONDAIRE (SIMS)	57
3.2.7	REFLECTIVITE DE RAYON X (RRX)	58
3.3	SYNTHESE	60
4	CONCLUSION	61

1 Propriétés des matériaux III-V

1.1 Propriétés de l'InP et du GaAs à température ambiante

L'utilisation des matériaux III-V se justifie par leurs propriétés électroniques avantageuses pour de nombreuses applications. Le tableau 2.1 présente les principaux paramètres. Par exemple, avec des mobilités importantes, il s'agit d'éléments intéressants pour des applications microélectroniques hyperfréquence et de puissance [1]. Contrairement au silicium, leur bande interdite est directe, c'est à dire que l'absorption/émission de lumière n'a besoin que d'une interaction électromagnétique. C'est un atout dans le domaine de l'optoélectronique où il est nécessaire d'avoir une forte probabilité de recombinaison radiative et un fort rendement de fluorescence. Dans le cas indirect, en effet, il faut en plus interagir avec une vibration du réseau et l'émission d'un phonon ce qui est moins avantageux pour les applications optoélectroniques. Le GaAs est privilégié pour le développement de lasers visibles en proche infrarouge, LEDs et composants microélectroniques hyperfréquences [2]. L'InP est idéal pour les lasers et composants optoélectroniques dédiés aux télécommunications par fibre optique à une longueur d'onde de 1,3 et 1,55 μm [3].

Une fois l'InP et le GaAs mis en contact, les empilements générés ont un grand potentiel. Il est ainsi possible de développer des lasers VCSEL à grande longueur d'onde [4] aussi bien que des cristaux nano-photoniques pour des télécommunications multi-longueurs d'onde (ou WDM pour *Wavelength Division Multiplexing*) [5], et bien sur des cellules photovoltaïques.

Tableau 2.1 – Propriétés du GaAs et de l'InP à température ambiante [2], [3], [6]

	<i>GaAs</i>	<i>InP</i>
Largeur de bande interdite E_g (eV)	1,42	1,34
Mobilité des électrons μ_e ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	8500	5400
Mobilité des trous μ_h ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	400	200
Résistivité intrinsèque ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$3,3 \cdot 10^8$	$8,6 \cdot 10^7$
Densité électronique ($\text{e}^-/\text{\AA}^3$)	1,55	1,45
Constante diélectrique	12,9	12,5

1.2 Propriétés électriques de l'InP et du GaAs

1.2.1 Dopage

Les atomes dopants usuels de type n sont le soufre pour l'InP (jusqu'à 10^{19} cm^{-3}) et le silicium pour le GaAs (jusqu'à $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [2], [3]. Le dopage de type p est plus complexe est donc

plus coûteux : il est généralement réalisé avec le zinc, élément qui a tendance à ségréger facilement, et est limité autour de 10^{18} cm^{-3} [7], [8]. De plus, les substrats III-V standards présentent des défauts ponctuels intrinsèques, soit en position de lacune, soit interstitiel, ou encore antisite (atome III à la place d'un V ou inversement). En plus des atomes dopants, ces défauts peuvent être engendrés par l'oxygène (très réactif avec le gallium et l'indium et présent lors du procédé de croissance), le carbone (contaminant présent dans l'air) ou tout autre contaminant métallique (Cr, Al, Cu, Sn). Tous ces éléments peuvent faire des matériaux III-V des semiconducteurs délicats à utiliser, notamment en tant que substrats massifs.

1.2.2 Influence du dopage sur la résistivité des substrats

La mobilité des porteurs de charge caractérise leur capacité à conduire efficacement dans les matériaux : plus elle est élevée, plus la conduction (à dopage donné) est grande. Dans le cas de matériaux dopés n, et à température ambiante, les matériaux III-V affichent des valeurs environs 3 à 6 fois plus importantes que dans le silicium (où la mobilité est à $1450 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ contre 8500 et $5400 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ respectivement pour le GaAs et l'InP) [1]. Ces paramètres dépendent des interactions multiples que les porteurs peuvent subir et influencer notamment par :

- La qualité cristalline des substrats étudiés, et donc la technique de croissance des lingots d'origine, que l'on suppose constante entre les échantillons dans notre cas ;
- La température ;
- La concentration en dopants.

Dans notre étude, où il est capital de comprendre et de simuler le comportement résistif des matériaux, nous considérerons particulièrement deux grandeurs influentes : température et dopage. Leurs effets s'expliquent par différents mécanismes de diffusion des porteurs. Au dessus de 50K, la mobilité décroît avec l'augmentation de la température et du dopage. Ces dépendances sont prises en compte avec le modèle empirique de Caughey-Thomas qui s'exprime comme [9] :

$$\mu(N, T) = \mu_{min} + \frac{\mu_{max}(300/T)^{\theta_1} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{ref}(T/300)^{\theta_2}} \right)^{\lambda}} \quad (\text{eq. 2.1})$$

où les constantes μ_{max} , μ_{min} , N_{ref} , λ , θ_1 et θ_2 sont déterminées empiriquement et présentées dans la publication.

Le modèle n'implique pas la prise en compte de la variation de la mobilité en fonction du type d'atomes dopants. Mais, comme décrit dans l'étude de Anderson et al., aucun impact majeur sur le comportement électrique n'est enregistré pour des semiconducteurs type n [10] (alors que des variations de 20 à 30% sont présentes en type p entre des dopages au carbone et au zinc par exemple). Les mesures à l'origine du modèle proviennent de caractérisations par effet Hall des porteurs majoritaires en fonction de leur concentration. Les paramètres concernant les porteurs

minoritaires ne sont pas pris en compte, dans ces données et dans les calculs théoriques de cette étude.

Si un modèle adapté permet de décrire la mobilité des porteurs de type n (électrons), nous pouvons déterminer les résistances spécifiques (surfaiques) des substrats. Dans l'ensemble de l'étude, déterminer ces valeurs revient à calculer [11] :

$$\rho = (en\mu_n + ep\mu_p)^{-1} \quad (\text{eq. 2.2})$$

avec e la charge élémentaire de l'électron, n et p la concentration des atomes dopants considérés et μ_n et μ_p leur mobilité respective.

Dans la mesure où la concentration des porteurs minoritaires (trous) est de plusieurs ordres de grandeurs inférieures à celle des porteurs majoritaires (électrons), il est possible d'approximer la valeur de l'équation 2.2 à l'expression :

$$\rho_n \cong \left[en \left[\mu_{min} + \frac{\mu_{max}(300/T)^{\theta_1} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{ref}(T/300)^{\theta_2}} \right)^{\lambda}} \right] \right]^{-1} \quad (\text{eq. 2.3})$$

La figure 2.1 montre l'adéquation entre les calculs issus de l'équation 2.3 et les données fournisseur pour des substrats d'InP et de GaAs d'épaisseurs 650 μm et 450 μm [12].

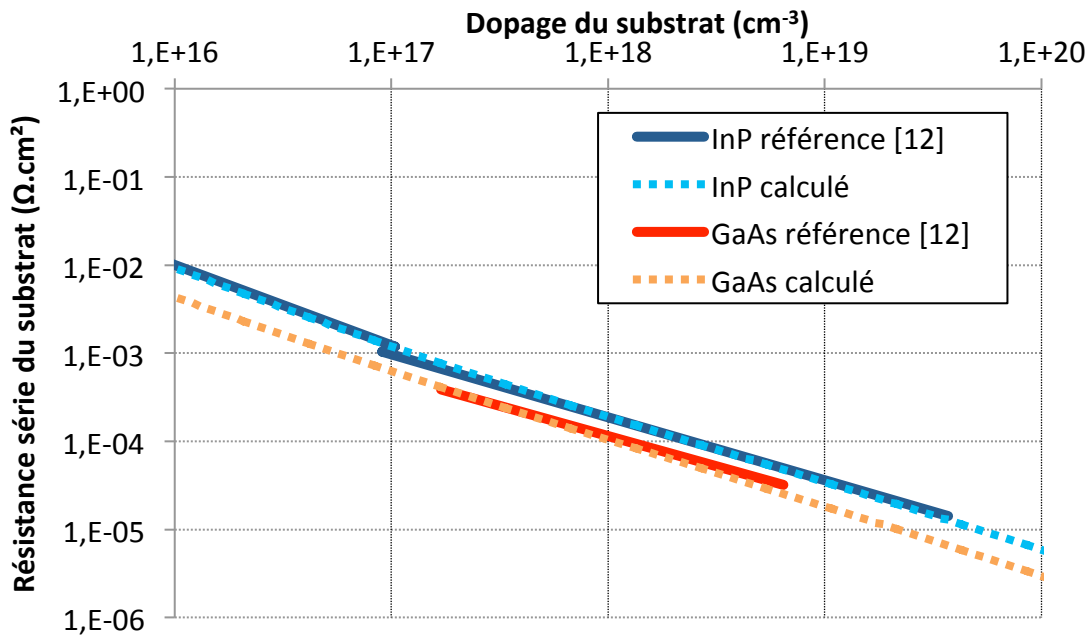


Fig. 2.1 – Comparaisons de résistances de substrats GaAs et InP calculées et expérimentales en fonction de la concentration de dopage [12]

Finalement, ce modèle est intéressant pour déterminer l'influence résistive des épaisseurs des substrats par rapport à celle de l'interface de collage que nous souhaitons atteindre. Nous avons fixé sa limite à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ (cf. partie 3.2.1, chapitre 1) et la figure 2.2 met justement en avant la variation de la résistance spécifique en fonction de l'épaisseur des substrats (jusqu'à 700 μm) et pour deux niveaux de dopages usuels ($1,5 \cdot 10^{18}$ et $5,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Elle se situe environ un ordre de grandeur en dessous de la limite ce qui procure une marge de manœuvre intéressante pour caractériser le comportement de l'interface sans ajout d'erreur significative (cf. partie 1.1, chapitre 3).

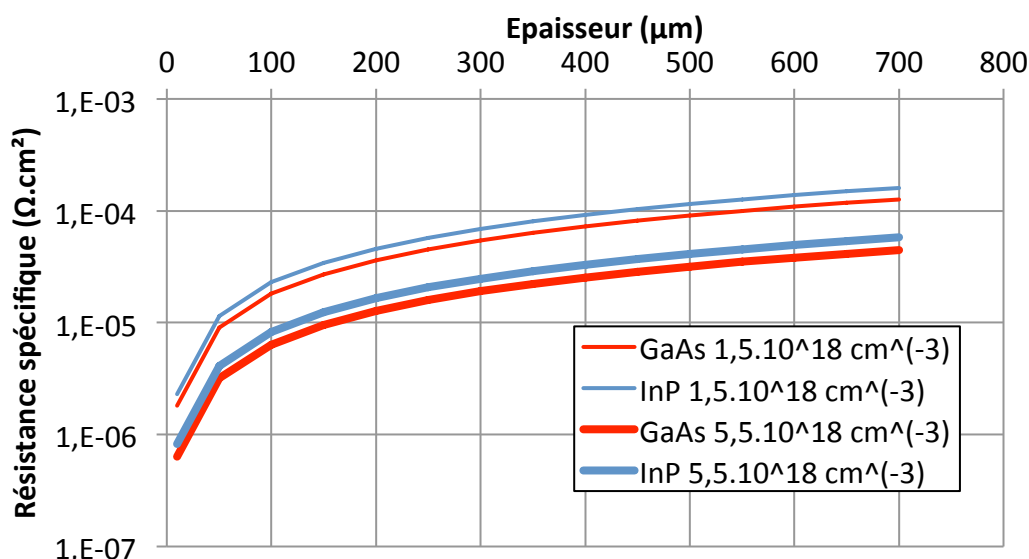


Fig. 2.2 – Résistance spécifique calculée de l'InP et du GaAs pour deux niveaux de dopage en fonction de l'épaisseur du substrat

1.3 Propriétés mécaniques

1.3.1 Maille cristalline

Le GaAs et l'InP présentent des propriétés mécaniques propres qu'il faut prendre en considération pour les associer par collage. Ces propriétés sont d'abord déterminées, au niveau atomique, par la structure de leur maille cristalline. La structure du GaAs et de l'InP est similaire à celle du silicium (zinc-blende) avec une alternance des plans de gallium et d'arsenic et de plans d'indium et de phosphore, respectivement (cf. tableau 2.1 et figure 2.3) [2], [3], [13]. Ces réseaux sont constitués de deux sous réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un étant formé par des éléments III et l'autre par des éléments V. Les paramètres de mailles sont très similaires avec 5,63 Å pour l'arseniure de gallium et 5,87 Å pour le phosphure d'indium (tableau 2.1). Toutefois, et comme remarqué dans le premier chapitre (cf. partie 2.4.1, chapitre 1), une différence d'environ 4% justifie l'utilisation du collage pour limiter les défauts de coordination cristalline entre les deux composés. L'écart est encore plus important avec le silicium qui a une taille de maille cristalline de 5,43 Å motivant le développement des collages InP/Si notamment (où le désaccord approche les 8%) [14].

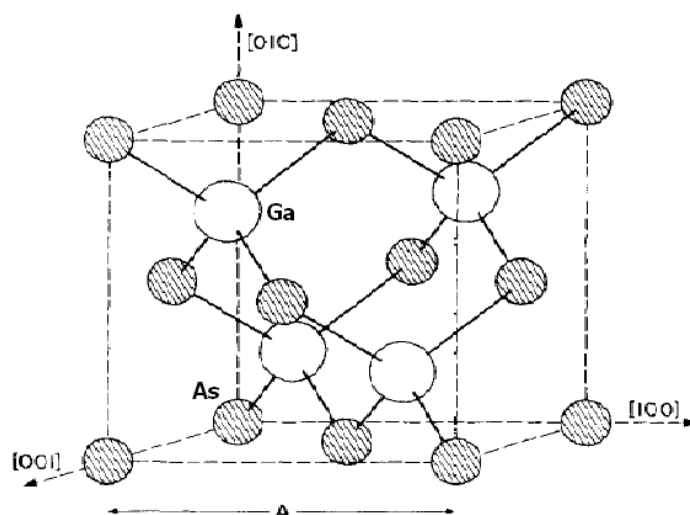


Fig. 2.3 – Maille cristalline du GaAs [13] (identique à l'InP)

1.3.2 Dilatation thermique

Au niveau macroscopique, les matériaux III-V sont des composés fragiles dont la manipulation nécessite certaines précautions. Le comportement mécanique de l'hétérostructure en température est un point critique qui sera discuté dans l'étude (partie 2.4 du chapitre 2 et partie 1.2.2 du chapitre 4). La dilatation de chacun des matériaux est caractérisée par le coefficient de dilatation thermique (ou CTE pour *coefficient of thermal expansion*). Un empilement de deux matériaux donnés sera donc contraint par deux dilatations différentes engendrant des contraintes mécaniques potentiellement désastreuses. Si l'adhérence des deux couches est faible, nous pouvons imaginer un décollement, mais si elle est forte, les tensions peuvent provoquer une cassure du collage. Ce paramètre est établi à 5,7 ppm/K pour le GaAs [2] et 4,6 ppm/K pour l'InP [3].

Les principaux paramètres mécaniques sont résumés dans le tableau 2.2.

Tableau. 2.2 – Propriétés mécaniques du GaAs et de l'InP [2], [3], [6]

Paramètres (à 25°C)	GaAs	InP
Paramètres de maille (Å)	5,63	5,87
Structure cristalline	Zinc-blende	Zinc-blende
CTE (ppm/K)	5,7	4,6
Densité (g/cm³)	5,31	4,81
Module d'Young [100] (GPa)	86	61

1.4 Propriétés métallurgiques

1.4.1 Propriétés générales

Les propriétés métallurgiques du GaAs et de l'InP dépendent de certaines températures de références listées sur le tableau 2.3. A pression ambiante, la température de fusion s'établit à 1240°C pour l'arseniure de gallium et 1060°C pour le phosphure d'indium, contre 1412°C pour le silicium [1]. Les matériaux III-V ont donc une capacité de décomposition plus importante que le silicium ce qui les rend plus délicats à intégrer dans des procédés micro-électroniques. De plus, les composés III-V considérés sont dits à fusion congruente, c'est à dire que leur stabilité thermodynamique se traduit par une température de fusion bien plus élevée que celles de leurs constituants. En surface libre, les matériaux ont donc tendance à se dissocier en éléments V gazeux et éléments III à une température autour de 345 ±10°C pour l'InP [15] et 637 ±10°C pour le GaAs [16]. Un compromis doit être trouvé pour prendre en compte ce paramètre afin d'activer la diffusion à l'interface et consolider le collage tout en limitant la dégradation des surfaces. Comme visible sur la figure 2.4 avec de l'InP recuit à 600°C pendant 2h, le risque est d'obtenir des zones dégradées qui détériorent le comportement électrique du collage.

Tableau 2.3 – Températures critiques du GaAs et de l'InP à pression ambiante [1], [15], [16]

Température (°C)	GaAs	InP
Point de fusion	1240	1060
Congruence (±10°C)	637	345

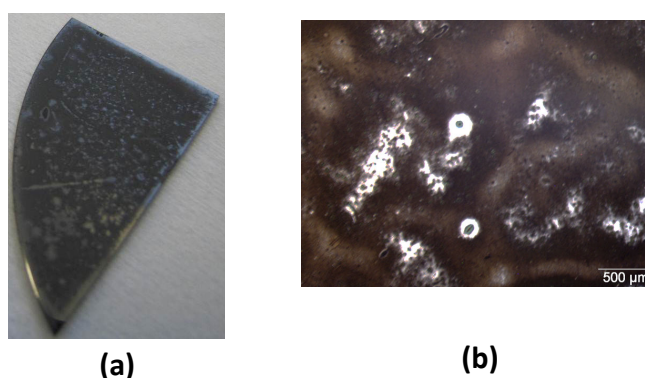


Fig. 2.4 – Caractérisations de l'état de surface d'InP après recuit à 600°C pendant 2h (a) photographie et (b) au microscope optique

1.4.2 Oxyde d'InP

L'analyse des oxydes d'InP se fait à partir du diagramme de phase ternaire In-P-O où les réactions entre deux phases thermodynamiquement à l'équilibre (i.e. dont l'énergie libre de Gibbs ΔG est négative) sont représentées (figure 2.5 (a)). Le III-V est ainsi lié de manière stable directement à l' InPO_4 [17]. Tout autre produit sera instable et cherchera, via notamment l'assistance de la température, à rejoindre cet état stable. Peu d'éléments d'analyse sont présents dans la littérature mais nous pouvons néanmoins alimenter la discussion avec des études sur la désorption de l'oxyde en surface libre (cf. figure 2.5 (b)). Ce phénomène peut se résumer en 4 étapes :

1. En dessous de 350°C, l'oxyde est amorphe, formé d'un mélange d'In, P et O (peut être sous forme InPO_4 , In_2O_3 et $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, etc.) [18] ;
2. A partir de 360°C, l'évaporation congruente de l'InP intervient [15], [19]. A cause de la grande volatilité du phosphore et de ses oxydes, les composés P_2O_3 , P_2O_5 , PO , PO_2 sont évacués en phases gazeuses [20]. L'indium, lui, présent en abondance peut générer des composés de type InPO_4 avec probablement de l' In_2O_3 ;
3. Au-delà de 400°C, l'oxyde d' InPO_4 agit comme barrière de diffusion au phosphore, et favorise la diffusion d'indium à la surface et donc la formation d'un oxyde In_2O_3 [21]. Il y aurait donc coexistence d'un oxyde $\text{InPO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3$ et InPO_4 tandis que l'interface InP/oxyde serait riche en phosphore [22] ;
4. Passé 458°C, la surface est riche en indium (excès), l'oxyde In_2O_3 est désorbé totalement (sans décomposition de surface) et l' InPO_4 est présent majoritairement jusqu'à se réduire presque entièrement [23].

La taille de l'oxyde thermique généré est totalement variable et dépend du procédé qui en est à l'origine. Pour donner un ordre de grandeur, elle peut se situer autour de 20 Å sous atmosphère oxygène à 280°C (étape de 6h) [20], comme varier de 30 à 300 Å pour 1h d'oxydation de 350 à 450°C [22].

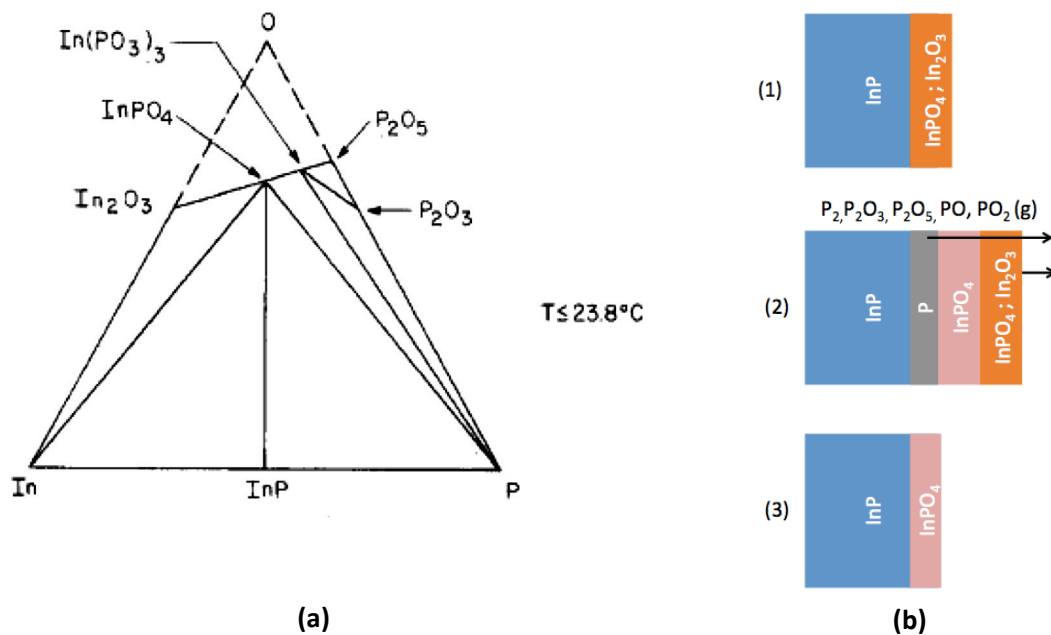


Fig. 2.5 – (a) Diagramme de phase ternaire In-P-O à température ambiante [17] et (b) mécanisme de formation et de réduction de l'oxyde en surface libre d'InP

1.4.3 Oxyde de GaAs

Les réactions thermodynamiques du GaAs, et ses dérivés oxydés, sont plus documentés que pour l'InP. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.6 (a), le Ga_2O_3 est l'oxyde le plus stable au détriment de l' As_2O_3 (énergie libre de formation de -238 kcal/mol contre -136 kcal/mol) [24]. Le mécanisme d'oxydation du GaAs en surface libre peut être envisagé comme (figure 2.6 (b)) :

1. A température ambiante, l'oxyde est formé de couches mixtes amorphes, Ga_2O_3 et $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_x$ (As_2O_3 et As_2O_5) [25] ;
2. Jusqu'à 400°C, cet état persiste. L'oxydation du gallium provoque l'accumulation d'arsenic à l'interface oxyde/GaAs. Le mécanisme perdure avec la montée en température car la ségrégation du gallium sous forme oxydée diminue la diffusivité de l'arsenic. Dans le même temps, de 300°C à 450°C, un processus de désorption fait disparaître l'oxyde d'arsenic (As_2O_3 et As_2O_5) à la surface (forme As_2 et/ou As_4) [25] ;
3. Entre 450°C et 500°C, différentes phases polycristallines sont envisageables ($\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ puis $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$). L'arsenic, sous forme de microcristaux présents à l'interface GaAs/oxyde, peut entraver l'oxydation ;
4. Au dessus de 500°C, la structure cristalline de l'oxyde de Ga mieux ordonnée permet un meilleur chemin pour la diffusion d'As qui peut ainsi s'évacuer de l'interface. L'oxyde prédominant est le Ga_2O_3 [25]. Mais des 450°C, et jusqu'à probablement 600°C, son mécanisme de désorption est aussi à envisager [26], [27].

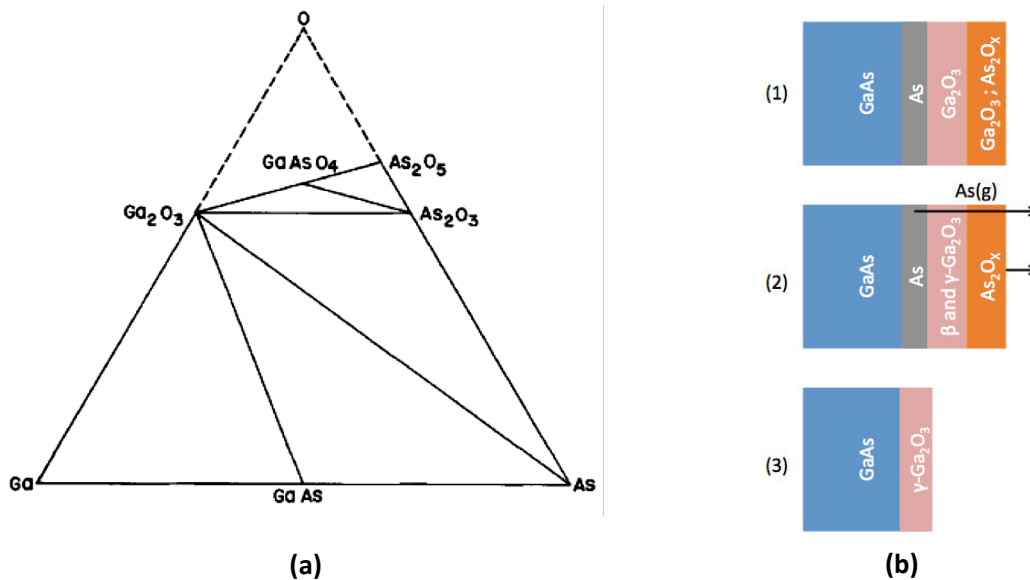


Fig. 2.6 – (a) Diagramme de phase ternaire Ga-As-O à des températures inférieures à 278°C [24] et (b) mécanisme de formation et de réduction de l'oxyde en surface libre de GaAs

L'effet de la température est à deux niveaux : activer les mécanismes de diffusions, et donc augmenter le taux d'oxydation, puis éviter la formation d'une couche continue d'arsenic [28]. Les gammes précédemment présentées peuvent toutefois varier selon la préparation de surface et le type d'oxyde généré (thermique, radicalaire, plasma, anodique,...) [29]. Reste que les éléments arsenic, au voisinage de l'interface et non uniformément distribués, sont sources d'une grande densité de pièges. Ils constituent un des principaux verrous technologiques dans la gestion des surfaces oxydées de GaAs. Il faut également prendre en compte un phénomène de fragmentation. Une précédente étude ellipsométrique a ainsi mis en avant la relation empirique entre l'épaisseur du film d'oxyde et sa capacité de fragmentation pour des températures de 560 à 630°C [30]. Typiquement, plus le film est fin, plus il est instable thermodynamiquement et tendra à se rompre. Les îlots générés multiplient ainsi la surface active, capable de se désorber,

accélérant d'autant ce mécanisme. L'épaisseur typique du film est de 20 Å mais peut aller jusqu'à 34 Å après un recuit de 2h à 350°C en atmosphère oxygène [25].

1.5 Propriétés chimiques

Une surface est formée par un ensemble de liaisons chimiques insatisfaites. Elles correspondent à autant de lacunes énergétiques, décrites par l'énergie de surface. Pour la minimiser, les atomes de surface se lient deux à deux pour satisfaire une partie de leurs liaisons pendantes. C'est la reconstruction de surface. Une surface réelle n'est pas idéalement plate. Elle contient des terrasses (surface stable du cristal) et des marches mono-atomiques (hauteur égale au paramètre de maille). Pour une surface (100) zinc-blende, deux types de marches sont possibles : type A, avec des éléments III présents aux extrémités, et type B avec des éléments V. Nos substrats sont dans cette deuxième configuration [12]. Elle se traduit par une densité d'états intrinsèques qui se situe autour de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ pour le GaAs [31] et l'InP [32].

Nous verrons dans la partie 2.2, l'intérêt des préparations de surfaces pour réduire la quantité de défauts à l'interface des collages. Ces préparations, notamment chimiques, agissent avant tout sur la densité des états de surface des matériaux III-V. Ils peuvent représenter autant de centres de recombinaisons pièges, potentiellement préjudiciables pour le comportement électrique de l'empilement. Mais, typiquement, après passivation avec une chimie soufrée, cette densité chute à quelques $10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ pour les deux matériaux [32], [33], ce qui rend l'influence de ce paramètre négligeable.

1.6 Bilan

Dans cette partie, nous avons présenté certaines des propriétés du GaAs et de l'InP, comme leur gap direct et leur forte mobilité, qui en font des matériaux intéressants pour les applications microélectroniques, optoélectroniques et de puissance. Aux dopages considérés, nous avons pu voir que leur faible résistance électrique les rendait compatibles pour l'application SmartCell visée. Nos calculs, en accord avec les spécifications fournisseurs, donnent des résistances surfaciques négligeables par rapport à celle visée pour le collage direct (d'au maximum $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ contre $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivement).

Nous avons pu ensuite considérer les mécanismes métallurgiques activés avec la température. Il s'agit d'un sujet délicat notamment du côté de l'InP où la décomposition en surface débute dès 345°C et où nous avons observé des dégradations importantes après un recuit à une température de 600°C. Nous nous sommes ensuite concentrés sur les formes oxydées des composés III-V. Après une revue exhaustive de la bibliographie sur le sujet, nous proposons une vision phénoménologique synthétique. L'InP tend ainsi à former un oxyde stable d' InPO_4 . A température ambiante, et sous forme native, celui-ci co-existe d'abord avec l' In_2O_3 et d'autres composés. Puis, après différentes étapes d'évaporations et de diffusions, la montée en température permet le retrait de l' In_2O_3 (jusqu'à environs 460°C) et ensuite de l' InPO_4 . D'une

manière similaire, le GaAs tend à former le Ga_2O_3 qui coexiste d'abord avec l' As_2O_3 et As_2O_5 à température ambiante. Ceux-ci se désorbent jusqu'à 450°C , température à partir de laquelle l'oxyde de gallium s'ordonne mais commence aussi à se désorber (jusqu'à 600°C). A cette occasion, nous avons découvert un mécanisme de fragmentation qui sera mis en évidence dans nos collages. Nous verrons que ces aspects serviront de base de compréhension pour envisager l'optimisation de l'empilement.

Enfin, nous avons annoncé l'intérêt de la préparation de surface de matériaux III-V en présentant la notion de densités d'état de surface. Ce paramètre peut détériorer la conductivité du collage mais peut être rendu négligeable après un nettoyage adapté. La partie suivante, sur le procédé de collage, va permettre d'illustrer cet aspect ainsi que les trois caractéristiques étudiées dans cette partie 1 : les propriétés électriques des matériaux, leurs mécanismes d'oxydation et leurs comportements mécaniques.

2 Collage direct conducteur

2.1 Principe du collage direct

Le collage direct permet de combiner des matériaux aux propriétés électroniques complémentaires tout en limitant les désaccords de mailles et les dislocations produits avec l'épitaixie. Un empilement pertinent peut ainsi être obtenu avec un procédé sans ajout de matière supplémentaire, peu coûteux et à échelle industrielle. Son intérêt certain pour l'intégration de substrats innovants est particulièrement illustré dans le cas du silicium sur isolant ou SOI (pour *silicon on insulator*) [34]. Il s'agit d'un empilement d'un film mince de silicium d'épaisseur allant de 0,01 à 1,5 μm sur une couche de matériaux isolant (généralement un oxyde de silicium). Cette couche enterrée permet une isolation verticale limitant les effets parasites induits par la présence du substrat.

Les 3 étapes majeures du procédé sont résumées sur la figure 2.7 (a). Le principe repose d'abord sur une étape de préparation des surfaces pour retirer tout oxyde natif de mauvaise qualité et d'éventuelles contaminations particulaire et métallique (cf. partie 2.2). Une fois les surfaces mises face à face dans un milieu donnée (cf. partie 2.3), le collage est provoqué en appliquant une simple pression pour localement chasser l'air entre les deux plaques. Une onde se diffuse alors du point de contact initial à toute la surface en quelques secondes (figure 2.7 (b)). A température ambiante, ce collage est de faible énergie et peut être typiquement classé en deux catégories [34]:

- Les surfaces présentent des liaisons polaires (par exemple $-\text{OH}$) de type dipôle-dipôle (dépendant de la différence d'électronégativité des surfaces). Des liaisons hydrogènes s'établissent entre les deux substrats et le collage est dit hydrophile car il a une affinité avec l'eau ;
- Dans le cas contraire, le collage est dit hydrophobe et est assuré par les forces de Van Der Waals et n'a donc pas d'affinité avec l'eau.

Enfin, un recuit en température permet de consolider ce contact en formant des liaisons de types covalentes, plus fortes que les deux précédentes. Une reconstruction cristallographique peut aussi avoir lieu (cf. partie 2.4).

Le collage hydrophile pourrait être difficile à gérer avec des couches d'eau, encapsulées et montées en température, qui généreraient des oxydes à l'interface. Le collage hydrophobe pourrait être plus intéressant mais, dans ce cas, il faudrait s'accommoder, à température ambiante, de faibles forces de liaisons (inversement proportionnelle au carré de la distance entre les plaques et dont la portée est donc limitée). A l'opposé, dans le cas hydrophile, la force attractive due aux molécules H_2O engendre des énergies de liaisons de l'ordre de 0,1 à 0,4 eV [34]. A titre de comparaison, après recuit, les liaisons covalentes du Si-Si sont autour de 1,9 eV. Dans ce cas, Ventosa a proposé le modèle du collage dit par aspérités où, à température ambiante, les surfaces sont en contact via quelques points et sont séparées par une couche d'eau faisant office de liaison hydrogène [35]. Avec une montée en température, typiquement jusqu'à 200°C, les points de contacts adhèrent et augmentent la surface de contact : les liaisons

hydrogènes avec groupes silanol (Si-OH) se transforment en liaisons siloxanes (Si-O-Si) covalentes, et par nature, plus fortes. L'eau générée vient s'ajouter à l'eau déjà présente à l'interface par adsorption mais elle est évacuée pour des recuits supérieurs à 350°C . Bien que différent, ce mécanisme peut servir de premier repère et base de compréhension de notre collage III-V.

Enfin, à ces forces attractives, il faut ajouter une force répulsive due à la topologie (aspérités) des surfaces mises en contact. Pour des rugosités trop importantes, les matériaux n'adhèrent pas. Dans le cas du Silicium, il est préférable que la rugosité soit inférieure à $0,45 \text{ nm RMS}$ pour que le collage ait une tenue mécanique suffisante [35]. On peut s'attendre à une valeur similaire à ne pas dépasser dans le cas des matériaux III-V.

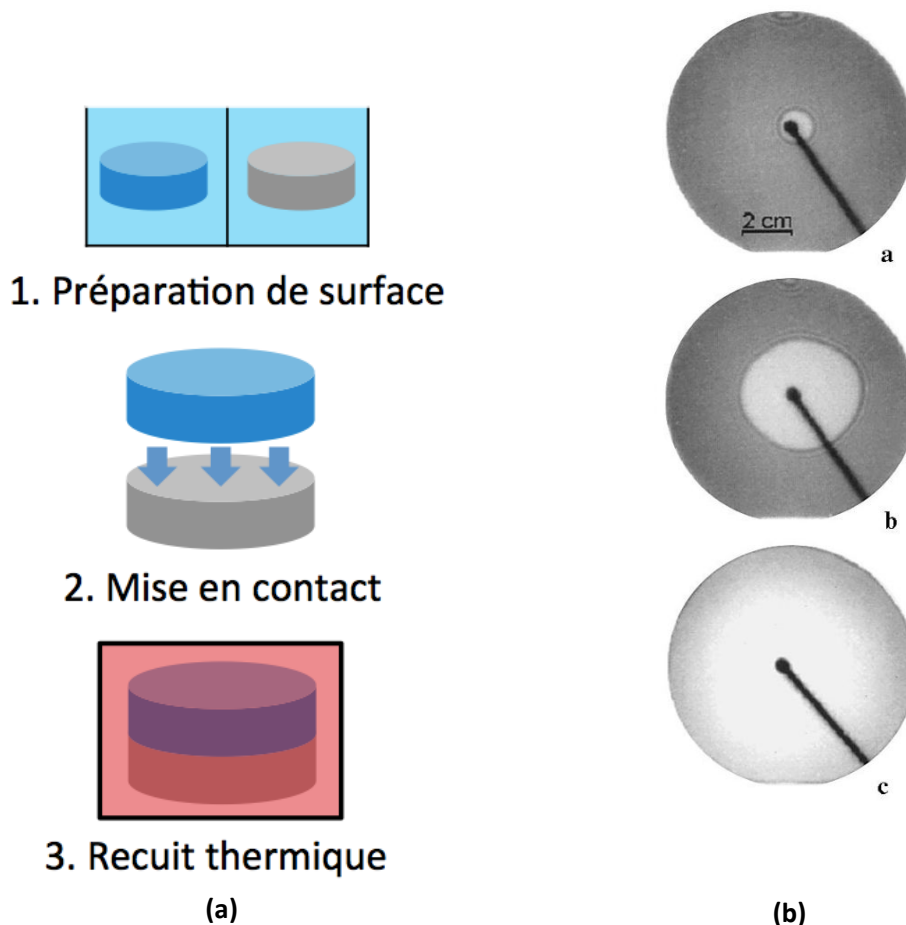


Fig. 2.7 – (a) Etapes schématiques du procédé de collage de matériaux semiconducteurs et (b) propagation de l'onde de collage entre deux substrats par mesure infrarouge [36]

2.2 Préparation de surfaces

2.2.1 Vue générale

L'état de surface des matériaux III-V est mal maîtrisé et nombre de publications traitant de leur nettoyage sont contradictoires. Classiquement, ce nettoyage vise à réduire les contaminations éventuelles suivantes :

- contamination particulaire pouvant engendrer des défauts mécaniques de collage ;
- contamination métallique, liée au procédé ou l'environnement et pouvant dégrader les performances électriques ;
- contaminations organiques pouvant empêcher le collage direct en limitant les liaisons Van Der Waals ou hydrogènes.

Nous proposons ici une lecture ciblée des publications qui nous semblent les plus pertinentes. Une préparation idéale doit être unique pour les deux matériaux et permettre de retirer l'oxyde natif de la surface et de la passiver avant collage (indispensable pour traiter les plaques dans le procédé). Cette étape doit aboutir à un collage présentant peu de défauts et avec une bonne conduction électrique (cf. partie 3.2.2 du chapitre 1). Dans ce sens nous les classons dans les deux catégories de collages précédemment introduites : hydrophile ou hydrophobe. Les traitements usuels pour le silicium (Caro, RCA, etc.) sont inapplicables sur les III-V car ils engendrent une forte gravure des substrats et peuvent dégrader la rugosité de surface [3]. Ils ont été néanmoins considérés pour déterminer la limite de collage en termes de rugosité.

Pour un collage hydrophile, de nombreux nettoyages sont possibles. L'acide fluorhydrique (ou HF) est identifié pour retirer l'oxyde natif des deux III-V et laisser une surface au comportement hydrophile pour l'InP. Il permet de retirer efficacement l'oxyde natif et de laisser une surface avec une rugosité de 1 à 2 Å RMS [37]. Dans cette configuration, et précédé de la chimie soufrée H_2SO_4 pour le GaAs, Horng et al. ont montré des résistivités électriques intéressantes (de l'ordre de la dizaine de $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) pour les collages GaAs/InP [38]. Pour l'arséniure de gallium justement le $(\text{NH}_4)\text{OH}$ est aussi un nettoyage adapté pour retirer l'oxyde et laisser une surface au comportement compatible et à la rugosité faible [19], [39]. Après un recuit de 550°C , les interfaces observables sont en partie reconstruites et présentent peu de défauts. Malheureusement, cette option n'est pas applicable pour l'InP. Enfin, l'intérêt de la chimie $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ a été démontré dans plusieurs études que ce soit en hétérostructures InP/GaAs [40] ou homostructures [41] en ramenant les résistances d'interface à quelques $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (cf. figure 2.5). Il a été prouvé qu'elle permet de passiver l'état des surfaces en formant des liaisons de surface S- [42], [43].

Peu de candidats sont identifiés dans la littérature concernant le collage hydrophobe. Le HF est testé sur le GaAs pour former un collage InP/GaAs affichant une performance de quelques dizaines de $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ [44]. Dans ce cas, la surface du GaAs est hydrophobe et celle de l'InP hydrophile ce qui n'est pas pertinent pour obtenir un collage dépourvu d'eau. De même le HCl est utilisé pour préparer la surface du GaAs pour des collages aux résistances proches de l'état de l'art [40], [45]. Mais il ne peut pas être envisagé pour les deux semiconducteurs car il est handicapé par deux points. D'abord la vitesse de gravure semble trop importante, notamment sur l'InP (supérieure à $12\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$) [46] ce qui le rend difficile à manipuler et peut provoquer une rugosité de surface incompatible pour le collage. Ensuite, à notre connaissance la passivation de surface avec des liaisons chlore ou hydrogène ne semble pas vérifiée ce qui freine son utilisation pour le procédé de collage.

Dans la suite de l'étude nous utilisons une préparation hydrophile disponible et standard pour l'industrie microélectronique. Nous y faisons référence avec comme « traitement A », capable de retirer et passiver les surfaces des matériaux III-V.

2.2.2 Préparation de surfaces hydrophobes

Au début des travaux, notre intérêt s'est porté d'abord sur les préparations de surfaces désoxydantes et passivantes pour obtenir des surfaces au comportement hydrophobe. Dans le cas InP, l'acide chlorhydrique (HCl) permet de décomposer les couches superficielles d'oxydes natifs du matériau (In_2O_3 & InPO_3 sont indiqués) en phases solubles de type InCl_3 , H_2O et en gaz PH_3 [46], [47] et ce même à une concentration très faible (solution aqueuse à 0,01 de HCl pendant 2 minutes [48]). Mais la gravure du matériau se poursuit avec la décomposition de l'InP toujours en phase InCl_x , soluble dans l'eau, et en PH_3 gazeux [49]. Avec ce mécanisme, l'acide chlorhydrique peut fortement dégrader l'état de surface du substrat. Pire, cela ne semble pas empêcher une réoxydation très rapide une fois le substrat remis à l'air (film d'oxyde de 0,6 à 0,9 nm), signe d'un faible effet passivant [47]. Dans le cas du GaAs, la situation est moins catastrophique : il a été montré qu'un bain HF dilué à 50% de 2 s suffit à retirer un oxyde natif de 1,3 nm et laisser une surface de rugosité autour de 2-3 Å RMS avec un comportement hydrophobe [50]. Le fluor se lie au gallium pour former des composés GaF , GaF_2 et GaF_3 laissant une surface riche en arsenic [51]. Par contre, faute d'étude sur le sujet, la tenue de la passivation dans le temps reste un point à éclaircir.

Pour statuer et comprendre l'influence des solutions HCl et HF, nous avons réalisé des tests sur surface standard de substrat 100 mm GaAs et InP. Des mesures de rugosité de surface et d'angle de goutte (cf. partie 3 sur les techniques de caractérisation) sont présentées sur la figure 2.8. Pour l'option HCl sur InP, ce sont des concentrations de 0 ; 0,1 ; 3,7 et 5 % qui servent de préparation de surface. Pour l'option HF sur GaAs, nous avons préféré tester l'option accessible du HF vapeur, meilleur en termes d'uniformité de surface, en faisant varier le temps d'exposition. Les résultats sont comparés à des valeurs de référence (0% et 0 min) pour des plaques provenant directement du fournisseur. Leur fort caractère hydrophobe (angle de goutte supérieur à 65°) s'explique par leur contamination en hydrocarbures. A l'inverse, pour les deux options de nettoyage envisagées, ce paramètre fluctue entre 30 et 40° pour l'InP et 45 et 55° pour le GaAs, ce qui traduit une nature hydrophobe beaucoup moins prononcée. De plus, aux valeurs d'angles les plus élevées (i.e. les plus intéressantes) correspondent les rugosités les plus élevées, dépassant un seuil des 3 Å RMS. Nous verrons, dans la partie 2.2.4 sur les chimies rugosifiantes, que le collage des matériaux est alors impossible. En dessous de ce seuil, l'hydrophobie n'est pas assez importante et les surfaces se chargent d'une quantité d'eau qui n'est plus négligeable.

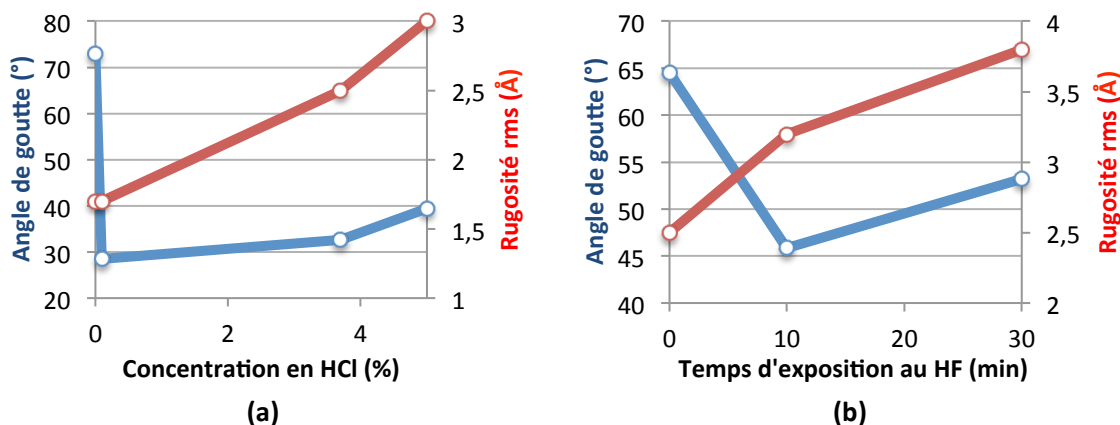


Fig 2.8 – Etats de surfaces (angle de goutte et rugosité) après un nettoyage (a) HCl sur InP (variation de la concentration) et (b) HF sur GaAs (variation du temps d'exposition)

Pour l'InP, nous nous attendons également à une faible tenue dans le temps car aucune terminaison H- ou Cl- (trace d'une éventuelle passivation) n'est mise en évidence par mesure XPS [52]. Pour certains travaux, le caractère hydrophobe, lié à ces terminaisons de surface ne peut être atteint qu'avec des solutions à des concentrations significatives [53]. Dans le cas contraire les groupes OH- entrent en compétition avec les terminaisons H- amenant à des comportements hydrophiles et à la réoxydation de surface. Au final, la possibilité de générer des surfaces III-V hydrophobes compatibles pour le collage n'est pas prouvée. Les traitements associés sont complexes à mettre en place et leur stabilité est loin d'être acquise. Une option envisageable serait de tester la préparation de surface sous forme plasma [54], bien que la problématique reste identique : retirer l'oxyde, passiver efficacement tout en évitant une gravure trop importante des substrats. La suite de l'étude s'inscrit dans cette logique avec un travail centré sur le collage hydrophile avec un traitement A.

2.2.3 Limite de collage

Pour établir un procédé de collage performant et maîtrisé il est utile de déterminer la limite de rugosité au delà de laquelle les substrats ne peuvent plus coller à température ambiante. L'idée est de connaître la latitude offerte par les matériaux vis à vis de la préparation de surface. Notre démarche a consisté à volontairement dégrader la surface des semiconducteurs III-V avec une chimie dégradant la rugosité puis à basculer sur une préparation standard suivie d'une étape de scrubber pour coller les plaques. Nous avons réalisé l'étude avec des homostructure (GaAs/GaAs et InP/InP) afin de quantifier l'influence spécifique de la rugosité de chacun des matériaux. Ces cas symétriques cumulent l'effet des rugosités de 2 surfaces collées. Il s'agit donc de situations extrêmes qui permettent d'arriver à une valeur limite exigeante qui peut offrir une marge.

Pour le GaAs, nous avons choisi le SC1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$) dont l'eau oxygénée réagit avec le gallium et l'arsenic pour former des hydroxydes ($\text{Ga}(\text{OH})_3$ et $\text{As}(\text{OH})_3$) et ainsi graver le matériau [55]. Pour accélérer la cinétique nous avons également agit à chaud. Trois configurations sont

présentés sur le tableau 2.4 pour produire trois types de surface : 2,3 puis 2,8 et 3,9 Å RMS. Après nettoyage et scrubber, nous obtenons les collages visibles en infrarouge sur la figure 2.9. Seul le premier échantillon est collé. Dès 2,8 Å RMS le collage est partiel et de très mauvaise qualité et complètement impossible à 3,9 Å RMS. Une valeur autour de 3 Å RMS semble donc la limite de rugosité pour définir un collage hydrophile avec le GaAs.

Tableau 2.4 – Rugosité de surfaces GaAs après traitement SC1

Echantillon	Nettoyage SC1	Rugosité RMS (Å)
(a)	<i>Pas de nettoyage</i>	2,3
(b)	<i>1/4/100 (75s)</i>	2,8
(c)	<i>1/4/100 à 60°C (30s)</i>	3,9

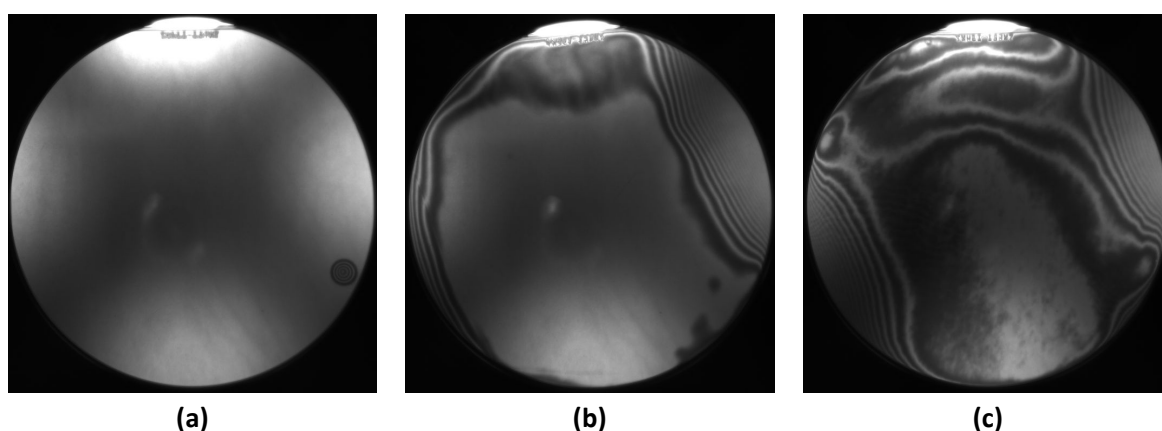


Fig. 2.9 – Observations infrarouge de collages GaAs/GaAs juste après traitement chimique standard et scrubber mais avec différents niveaux de rugosités issus de nettoyages SC1 à (a) concentration nulle, (b) 1/4/100 pendant 75s et (c) 1/4/100 à 60°C pendant 30s

Dans le cas de l'InP, nous avons choisi de dégrader la rugosité des plaques avec la chimie HCl qui, comme nous l'avons vu, a tendance à graver le matériau III-V. Nous connaissons maintenant la borne délimitée par le GaAs. Dans le cas de l'hétérostructure, il s'agit donc de savoir si l'InP impose une valeur encore plus contraignante, c'est à dire en dessous de 3 Å. D'une manière identique, nous présentons trois configurations sur le tableau 2.5 permettant d'obtenir des surfaces aux rugosités de 2, 2,9 et 3,2 Å RMS. Les collages issus de ces plaques, visibles en infrarouge sur la figure 2.10 sont tous de bonne qualité et ne présentent pas de défauts majeurs (sauf le premier dont l'origine doit être particulière). Le phosphore d'indium n'est donc pas le matériau limitant dans l'hétérostructure en terme de rugosité de surface.

Tableau 2.5 – Rugosité de surfaces InP après traitement HCl

Echantillon	Nettoyage HCl (%)	Rugosité RMS (Å)
(a)	<i>Pas de nettoyage</i>	2,0
(b)	<i>3,7</i>	2,9
(c)	<i>5</i>	3,2

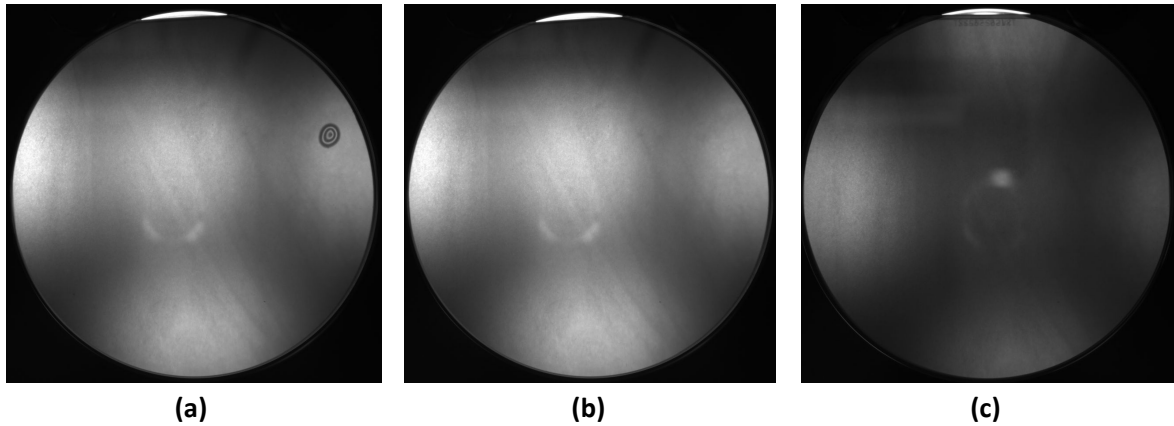


Fig. 2.10 – Observations infra-rouge de collages InP/InP juste après traitement standard et scrubber mais avec différents niveaux de rugosités issus de nettoyages HCl à (a) 0%, (b) 3,7% et (c) 5%

2.3 Mise en contact des substrats

La mise en contact de substrats semiconducteurs se fait historiquement juste après l'étape de nettoyage et à l'air libre [44], [56]. Nous verrons que cette étape doit alors s'accommoder avec une quantité non négligeable d'eau sur les surfaces collées (cf. partie 1.1, chapitre 4). Il peut s'en suivre des comportements ingérables durant la montée en température avec la génération d'oxyde. Une déclinaison est la thermo-compression des deux plaques : le collage est initié puis assisté avec une pression uniforme et l'aide d'un recuit thermique [57], [58]. Cette méthode était privilégiée dans les premiers développements du collage III-V au point de parler de *wafer fusion* au lieu de *wafer bonding*. Avec trois paramètres critiques (température, pression et atmosphère sous vide) utilisables en même temps, cette méthode est très intéressante pour le développement des collages de matériaux III-V. Toutefois sa complexité de mise en œuvre est aujourd'hui un frein à son utilisation à un niveau industriel. Heureusement une variété d'autres options technologiques sont envisageables. Une manière pratique de réduire l'effet de l'eau est de réaliser la mise en contact en atmosphère neutre de type N_2 [38], [40], [59], [60]. Mais, dans cette configuration, il faut toujours composer avec une quantité d'eau atmosphérique importante. D'autres études proposent la réalisation de cette étape en solution NH_4OH [57] ou HF [61]. Dans ce cas, on peut toutefois s'interroger sur l'influence négative de monocouches de ces chimies et la défektivité à l'interface qui peut être engendrée.

D'autres procédés sont envisageables et constituent de véritables références. Leur principe repose sur un collage réalisé in-situ, dans un vide poussé ($\geq 10^{-6}$ Pa), de la préparation de surface au recuit thermique. L'activation de surface par collage SAB (pour *surface activated bonding*) est la technique phare où un faisceau ionique (par exemple d'argon) vient abraser la surface des substrats laissant une couche d'atomes III-V radicalaires. Très réactifs, ces atomes forment directement, à température ambiante, des liaisons covalentes une fois les deux plaques mises en contact. La technique a été notamment utilisée avec succès pour l'empilement GaAs/Si [62] ou encore le collage GaP/Si qui, suivi d'un recuit à $120^\circ C$, permet la réalisation de cellules tandem GaInP/GaAs [63]. Le problème c'est que la phase de nettoyage a tendance à générer une

couche amorphe en surface de 3 à 5 nm pour un faisceau d'argon autour du KeV. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.11 (a), on se retrouve donc en présence d'interfaces sans oxyde mais totalement amorphes ce qui peut être préjudiciable pour la performance électrique. Nous préférons donc l'alternative avec flux d'hydrogène atomique qui repose sur un principe similaire [64]. Le faisceau d'ion est remplacé par un flux d'atomes très réactif capable de retirer l'oxyde des substrats et d'activer les surfaces. Une fois recuits à 350°C, les collages présentent des interfaces sans défaut comme nous pouvons le voir dans le cas GaAs/InP et InP/InP sur la figure 2.11 (b). Pourtant, comme la thermo-compression, ces techniques sont difficilement utilisables dans un cadre industriel principalement à cause de leur temps de cycle trop long pour une production de masse.

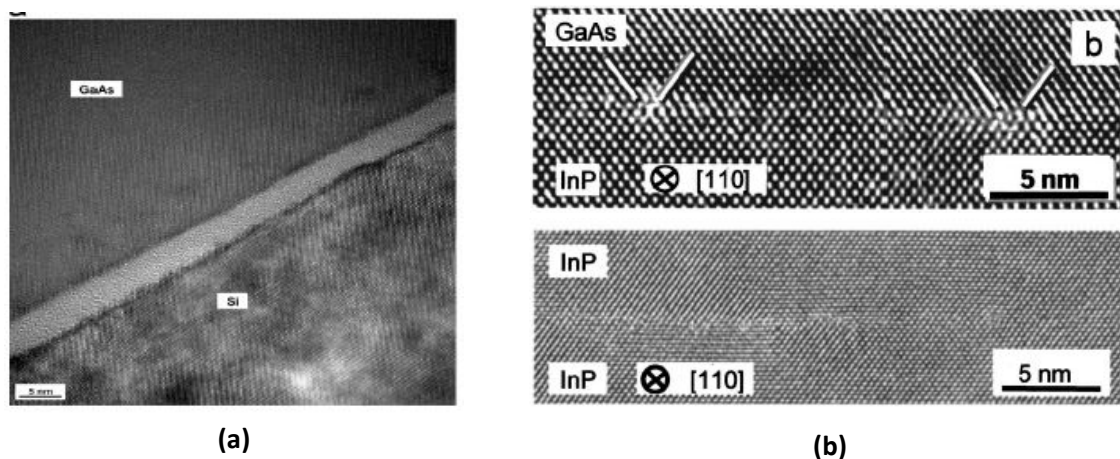


Fig. 2.11 – Image TEM d'interface de collage pour (a) un procédé SAB avec GaAs/Si [62] et (b) un procédé d'hydrogène atomique sur GaAs/InP et InP/InP [64]

Par rapport à ces différentes options, nous avons fait le choix d'un collage standard et industriel avec un équipement disponible sur le marché. Des conditions propriétaires ont été appliquées pour obtenir des collages intéressants (cf. chapitre 4) de manière plus simple et économique que, par exemple, les procédés SAB ou avec hydrogène atomique.

2.4 Recuit de consolidation

A l'exception des procédés in-situ de type SAB, deux surfaces mises en contact ne peuvent pas spontanément se réorganiser pour former de nouvelles liaisons covalentes. L'apport d'une énergie thermique, lors d'une étape de recuit, est nécessaire pour occuper de nouveaux états énergétiques et former ces liaisons fortes. Après des températures de recuit jusqu'à 400°C-500°C, une consolidation partielle peut se traduire morphologiquement par une couche amorphe. Comme il a déjà été observé (figure 2.12), ce film se réduit en défauts et cavités à plus hautes températures (500°C et plus) [19], [65]. Jin-Philipp et al. ont notamment observé la présence de défauts ovales de 10 à 15 nm de long pour une largeur allant de 6 à 8 nm, après un recuit de 20 minutes à 630°C [19]. Il semble que ces défauts s'étendent préférentiellement du côté InP [65]. A ce stade, et pour un collage hydrophile, le budget thermique permet de réduire la

quantité d'oxygène et d'hydrogène présent à l'interface et d'augmenter la conductivité du collage (cf. partie 2.5 qui suit) [66].

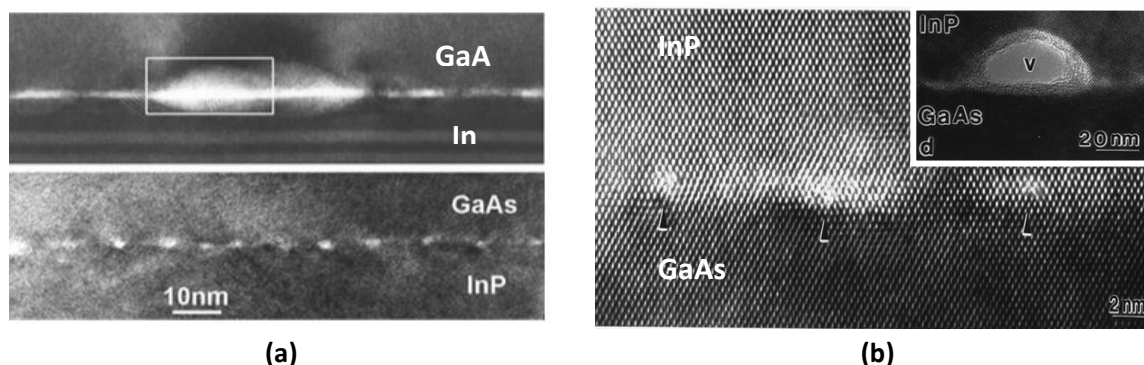


Fig. 2.12 – Observations TEM de l'interface de collage GaAs/InP. Mise en évidence de dislocations, défauts et « vide » pour (a) après un recuit de 630°C pendant 20 minutes [19] et (b) après un recuit de 650°C pendant 30 minutes [65]

A l'image de ce qui a été introduit dans la partie 1.4, dans le cas de surfaces libres (température de fusion et d'oxydation), un recuit thermique permet d'activer des mécanismes de diffusion, d'oxydation et de réduction des éléments oxygènes, hydrogènes et III-V présents à l'interface. Par exemple, en fonction de la température du recuit, il a été supposé que les éléments III (indium et arsenic) peuvent diffuser plus librement dans cette zone à cause de la sublimation des éléments V (phosphore et gallium) dès lors que la température de congruence de ceux-ci est atteinte [19]. De même, en fonction des configurations de collage, nous devons composer avec des comportements mécaniques potentiellement indésirables qui peuvent engendrer des déformations de plus de 300 μm [67]. Pour notre application, nous avons défini un recuit à une température de 500°C pendant 1h. Le budget apporté au système est alors suffisant pour activer la transformation de l'interface tout en limitant la dégradation des matériaux III-V. Nous détaillerons cet impact dans le chapitre 4.

2.5 Performances électriques

Nous verrons dans le chapitre 3 (cf. partie 1.3.2) que la mesure de la résistance d'interface est un critère pertinent pour quantifier la performance électrique du collage n-GaAs/n-InP. Justement, les données de la littérature sont synthétisées dans la figure 2.13, sachant qu'elles proviennent de différentes conditions de collage :

1. Dopage des matériaux ;
2. Préparation de surface ;
3. Atmosphère de collage ;
4. Recuit de reconstruction.

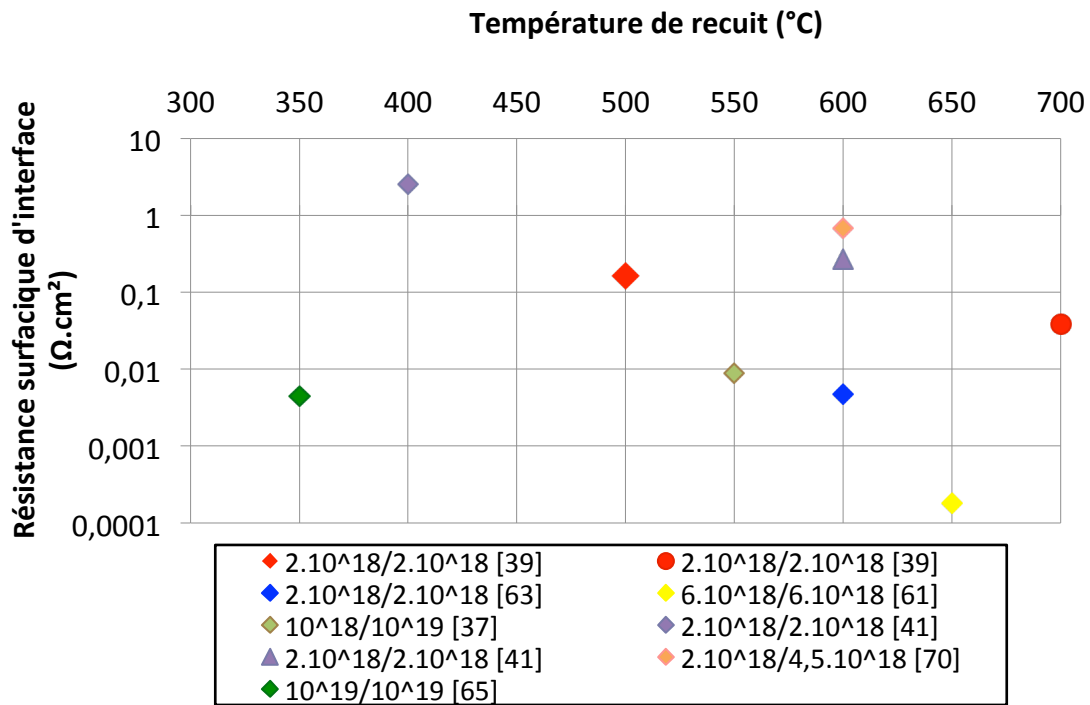


Fig. 2.13 – Revue bibliographique des meilleures performances de résistance surfacique d'interface de collage n-GaAs/n-InP en fonction de la température du traitement thermique et pour différents dopages

Nous avons choisi de présenter les données en fonction de la température du traitement thermique subi par le collage. Mais la concentration en dopants de substrats doit aussi être prise en compte. Globalement, la plupart des mesures ont été effectuées après des traitements thermiques à des températures variant entre 500°C et 700°C, c'est à dire des valeurs modifiant profondément la structure des matériaux (cf. partie 1.4). La meilleure mesure est de 0,2 mΩ.cm² après un recuit à 650°C et pour un dopage identique de 6.10¹⁸ cm⁻³ pour le GaAs et l'InP (dopage dit « symétrique ») [57]. Trois excellentes performances, autour du mΩ.cm² sont également notables : les travaux de Okuno et al. mettent en avant l'effet bénéfique de surfaces passivées en soufre, pour un dopage symétrique à 2.10¹⁸ cm⁻³ et un recuit à 600°C, en permettant d'atteindre 4,7 mΩ.cm² [59]. Pour Horng. et al [38] ainsi que Xie et al. [61], c'est l'utilisation de substrats dopés au-delà de 10¹⁹ cm⁻³ qui explique des résultats respectivement à 9 et 4,5 mΩ.cm². Les travaux de Shie et al. présentent une résistance bien plus élevée à 400°C (2,5 Ω.cm²) diminuant à 0,26 Ω.cm² après un recuit à 600°C [45]. D'autres mesures intermédiaires sont comprises entre 1 et 0,01, dans la gamme de température de recuit 500-700°C, pour des dopages autour 2-4,5.10¹⁸ cm⁻³ [44], [66].

Pour résumer, obtenir une faible résistance électrique est accessible avec par exemple :

- Des substrats avec des dopages symétriques et importants (> 5.10¹⁸ cm⁻³) ;
- Une préparation de surface à base de chimie soufrée (comme le H₂SO₄:H₂O₂:H₂O) ;
- Un recuit de reconstruction à haute température (au moins à 550°C).

Ces conclusions seront mises en perspective dans le chapitre 4. Elles constitueront le point de départ de nos modèles numériques présentés dans le chapitre 5. Cet aspect est traité

partiellement dans la littérature. Il se base essentiellement sur des charges d'interfaces [58] et/ou une régression linéaire basée sur un courant thermo-électronique [38], [44], [60].

2.6 Résumé

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons présenté le principe et l'intérêt du procédé de collage. Nous avons pu comprendre que 3 points sont à considérer avec précaution :

1. La préparation de surface d'abord nous a conduit à choisir entre deux options technologiques : comportement hydrophile et assisté par l'eau ou comportement hydrophobe et sans oxyde. Nous avons pu voir que ce dernier cas est difficilement réalisable au travers de tests avec le HF et le HCl. Si le retrait d'oxyde semble effectif, la passivation est partielle et surtout le comportement hydrophobe non prouvé. Nous avons donc fait le choix d'une préparation hydrophile standard notée "traitement A" dans la suite du manuscrit. Dans le même temps nous avons pu déterminer une limite de rugosité de surface de 3 Å RMS pour réaliser le collage. Ce résultat peut être intéressant dans le développement futur de la filière CPV.
2. La mise en contact des deux matériaux est une étape capitale qui offre un grand degré de liberté. Son objectif vise à coller les substrats en limitant au minimum la contamination d'interface, ce qui peut être fait à l'air, sous atmosphère contrôlée, par thermo-compression, etc. Nous avons choisi un procédé avec une machine usuelle de l'industrie mais des conditions propriétaires.
3. Enfin, le traitement thermique de l'empilement est critique pour permettre la gestion de cette eau et ainsi de la fermeture d'interface. Une température de 500°C, appliquée pendant 1h nous semble être la meilleure option pour obtenir cette reconstruction.

Pour conclure, le choix de la préparation de surface, de l'atmosphère de collage, et du budget thermique seront illustrés dans le chapitre 4 de l'étude. Nous montrerons qu'ils permettent d'obtenir des performances électriques aussi avantageuses que celles mises en avant dans le dernier paragraphe de cette partie. Nous avons vu que des valeurs de l'ordre du $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ sont obtenues grâce à des dopages importants et/ou une température de recuit élevée (au dessus de 500°C).

3 Techniques de caractérisation

3.1 Caractérisations de surfaces

3.1.1 Angle de goutte

Après différents tests de préparation de surfaces nous sommes amenés à quantifier le caractère hydrophile des substrats. L'angle de goutte, ou angle de contact, est une technique qui permet de mesurer cela. Il s'agit de déposer une goutte d'eau sur la surface et de mesurer l'angle que forme la goutte avec la surface. L'angle de contact à l'équilibre θ est relié aux tensions superficielles solide-gaz γ_{SG} , liquide-solide γ_{LS} et liquide-gaz γ_{LG} par l'équation de Young représentée en figure 2.14 [34]. En conséquence, lorsque θ est « grand », la goutte d'eau s'étale peu et la surface est dite hydrophobe. Inversement, elle est dite hydrophile pour des θ « petits » et un étalement important.

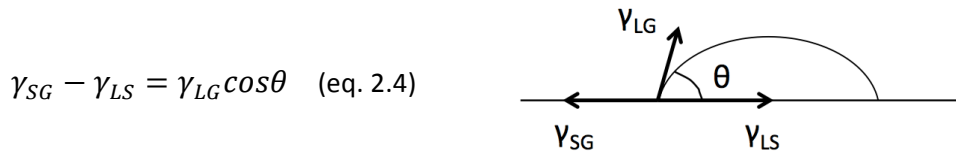


Fig. 2.14 – Représentation de l'équation de Young [34]

Le dispositif expérimental est une machine semi-automatique Digidrop® munie d'une seringue graduée au μl près.

3.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La mouillabilité est le premier degré de caractérisation et est la trace de certaines propriétés physico-chimiques. Nous devons notamment connaître l'état de rugosité de plaques mises en contact, comme nous l'avons illustré dans la partie 2 de ce chapitre. Un moyen commun est d'utiliser le microscope par force atome (ou AFM pour *atomic force microscopy*) pour caractériser la topographie de la surface aux hautes fréquences [68]. Elle peut être exprimée par sa valeur quadratique (ou RMS pour *root mean square*) en nanomètre. Il s'agit de la racine carrée moyenne des écarts par rapport au plan moyen (Z_j), exprimée et représentée comme suivant :

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum_1^N (Z_j)^2}{N}} \quad (\text{eq. 2.5})$$

Durant l'étude, nous avons utilisé l'appareil Digital Instrument Nanoscope III fonctionnant en mode « tapping », c'est à dire avec la pointe qui parcourt la surface avec une oscillation selon l'axe z . Les forces de répulsion entre la pointe et la surface varient avec le relief de la surface. En mesurant l'évolution de ces forces, l'évolution du relief peut être déterminée. Les valeurs de ces travaux sont reportées pour des scans de dimension $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

3.1.3 Ellipsométrie

La préparation de surface engendre un film superficiel (oxyde, alliage, etc.) que l'on peut caractériser par ellipsométrie [68]. Cette méthode consiste à mesurer la modification de la polarité d'une onde optique après réflexion sur la surface d'un matériau multicouche (figure 2.15). Dans le cas où la lumière incidente est polarisée rectiligne, elle se décompose en une direction perpendiculaire au plan d'incidence (onde s) et une autre parallèle à celui-ci (onde p).

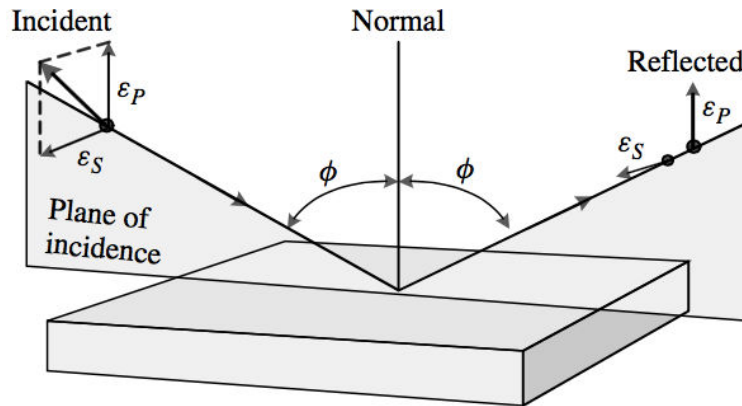


Fig. 2.15 – Principe de la mesure ellipsométrie [68]

Après réflexion sur la surface d'un échantillon d'indice de réfraction $n(\lambda)$ et d'épaisseur e , la polarisation de l'onde décrit une ellipse. Les composantes s et p subissent des déphasages et des atténuations différentes qui entraînent un changement d'état de la lumière rectiligne en état elliptique. Les coefficients de réflexion et leur rapport sont alors mesurés :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} \text{ et } r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} \quad (\text{eq. 2.6})$$

$$\rho(\theta, \lambda) = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (\text{eq. 2.7})$$

Les grandeurs mesurées Ψ et Δ sont respectivement le rapport des amplitudes et le déphasage entre p et s et dépendent de la longueur d'onde λ de la lumière incidente. Un modèle mathématique est utilisé pour ajuster les mesures, de manière itérative, afin de déterminer les propriétés de surface de la couche (indice et épaisseur). La pertinence du couple de paramètres calculés est estimée en minimisant le paramètre χ^2 ou l'écart type moyen entre les valeurs calculées et expérimentales. Dans notre cas, l'appareil utilisé est le Woollam M-2000 avec des valeurs théoriques d'indices tabulés fournis dans les travaux de Zollner et al. [69].

3.1.4 Spectroscopie photo-électronique (XPS)

Nous savons qu'un comportement de surface (et d'interface) particulier peut être rattaché à un état physique précis (rugosité et épaisseur). Il est nécessaire également de l'associer à des espèces chimiques données. La spectroscopie photo-électronique (ou XPS pour X-

Ray Photoelectron Spectroscopy) permet cela en soumettant un matériau à un faisceau de photons incident de faible énergie (≤ 50 eV) et induisant l'émission des photo-électrons typiques d'orbitales atomiques (figure 2.16) [68]. Leur excès d'énergie (exprimé en coups par seconde) correspond aux énergies de liaisons des surfaces sondées.

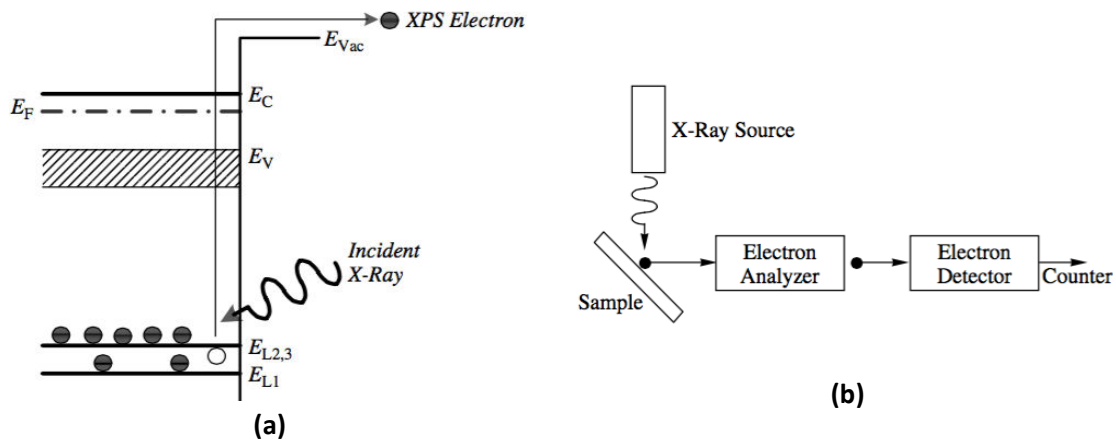


Fig. 2.16 – (a) Principe schématique de l'émission du photoélectron dans la bande et (b) mesure typique [68]

Les données présentées dans ces travaux sont des mesures moyennes sur des surfaces typiques de 1 cm^2 avec un faisceau d'analyse pouvant descendre jusqu'à $10 \mu\text{m}$ de diamètre. Elles ont été faites en collaboration avec Lukasz Borowik de la plateforme nano-caractérisation du CEA-LETI.

3.2 Caractérisations d'interfaces

3.2.1 Courbure (flèche)

Une fois l'hétérostructure réalisée et recuite, nous avons vu qu'elle présente une courbure. Elle est caractéristique de la qualité de l'interface du collage et le premier indice de sa tenue mécanique. Nous mesurons cette courbure, ou flèche (*bow* en anglais), de deux manières très simples :

- Soit avec un palpeur pour connaître l'épaisseur entre le milieu du collage et le bord de la structure. La différence de valeur nous donne la valeur recherchée ;
- Soit avec un profilomètre en réalisant une acquisition sur le diamètre de la plaque ;
- Soit en 3D avec une mesure intégrée dans le bâti de caractérisation SAM (pour *scanning acoustic microscopy* cf. partie 3.2.3 qui suit et sur figure 2.17).

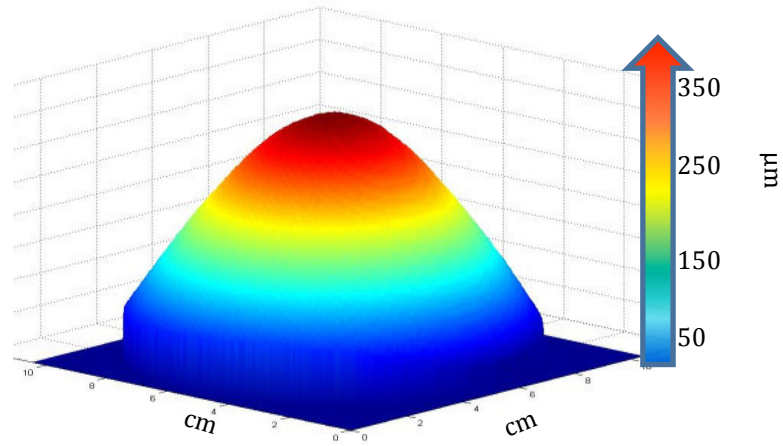


Fig. 2.17 – Mesure de flèche en 3D de notre étude sur l'hétérostructure InP/GaAs collée avec le procédé A (cf. partie 1.1 du chapitre 4) [67]

3.2.2 Energie de collage

Mécaniquement, le collage se traduit par une courbure et par un état de liaison à l'interface. La tenue mécanique est notamment caractérisée par une quantité d'énergie surfacique d'adhésion E_c exprimée en J/m^2 équivalente à l'énergie à apporter pour ouvrir le collage [34]. Cette mesure est capitale pour comprendre le comportement et les mécanismes d'adhésion de la structure. Elle se fait avec la méthode de Maszara qui consiste à insérer une lame d'épaisseur fixe, au niveau de l'interface, pour mesurer la longueur décollée à l'aide d'une caméra infrarouge (figure 2.18).

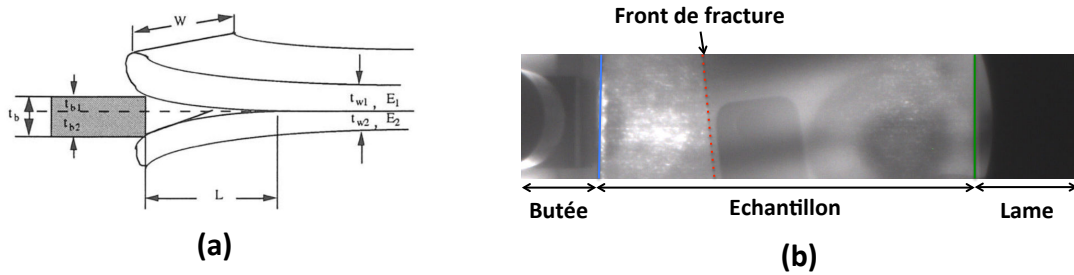


Fig. 2.18 – (a) Principe de la méthode de la lame de Maszara [34] et (b) photo de l'onde décollée lors de l'insertion de la lame.

Dans le cas de l'hétérojonction GaAs/InP, et pour une géométrie poutre décrite dans la figure précédente, la longueur de décollement L est reliée à l'énergie de collage E par la formule suivant [34] :

$$E = \frac{3t_b^2 E_1 t_{w1}^3 E_2 t_{w2}^3}{8L^4 (E_1 t_{w1}^3 + E_2 t_{w2}^3)} \quad (\text{eq. 2.8})$$

Avec t_b l'épaisseur de la lame, E_1 , t_{w1} , E_2 et t_{w2} respectivement les modules d'Young et les épaisseurs des substrats 1 et 2.

Elle est appliquée avec les modules d'Young des matériaux III-V résumés dans le tableau 2.2. La lame utilisée fait 200 μm avec un chanfrein de 0,53 μm . Dans le cas d'homojonctions GaAs/GaAs et InP/InP (cf. chapitre 4 partie 2), nous utilisons une version simplifiée de cette expression. Pour deux surfaces collées symétriques, il est aussi possible de raisonner avec l'énergie de surface, moitié de l'énergie de collage.

Les mesures sont réalisées sous boîte à gants en atmosphère anhydre. Cette condition de test permet de limiter l'effet de corrosion sous contrainte de l'eau atmosphérique et de mesurer avec précision la véritable énergie d'adhésion [70]. En effet, en atmosphère salle blanche le taux d'humidité est suffisamment élevé pour que des molécules d'eau assistent l'ouverture de l'interface en cassant des liaisons du collage. Enfin, pour des courbures trop importantes (dépassant les 200 μm), la mesure d'énergie n'est pas correcte. Le décollement est alors assisté par un effet de « pellement », qui ajoute une composante et qui biaise la mesure.

3.2.3 Microscopie acoustique à balayage (SAM)

Une fois collées, il est important de mesurer la surface effectivement collée entre les deux plaques. Ce test se fait par microscopie acoustique à balayage (ou SAM pour *scanning acoustic microscopy*) pour visualiser les zones non collées à l'interface (défauts de collage) [34]. Avec une résolution latérale de 30 μm et verticale de 30 nm à 50MHz, la méthode est plus fine que la visualisation à la caméra Infrarouge (permettant de rapidement identifier les plus gros défauts). Le principe repose sur la propagation d'une onde sonore au travers des différents milieux aux impédances acoustiques propres (comparable à l'indice de réfraction optique). En cas de défaut, la transmission de l'onde acoustique est brutalement rompue et une partie de l'onde est réfléchie (figure 2.19 (a)). La caractérisation de cet écho permet la visualisation de défauts comme sur la partie (b) de la figure 2.19. Dans notre étude, nous utilisons le Sonoscan série D9000 où les échantillons sont immergés dans l'eau pendant la mesure.

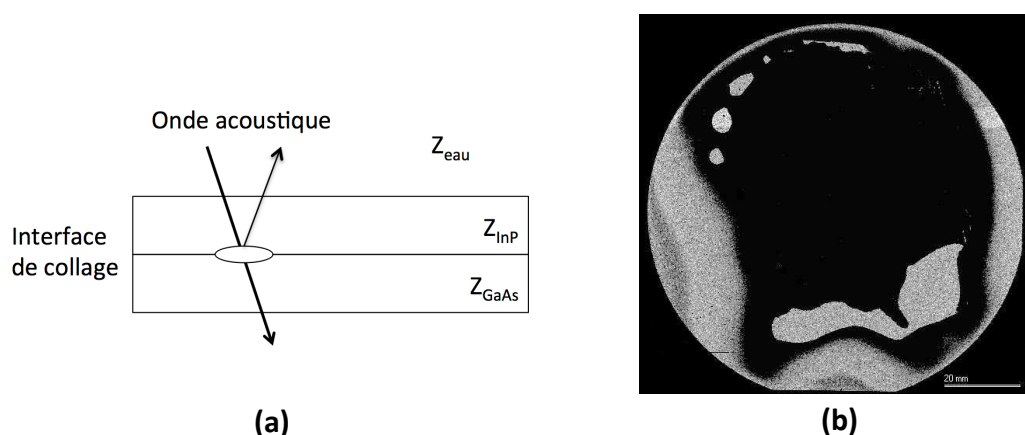


Fig. 2.19 – (a) Principe de la méthode de microscopie acoustique à balayage et (b) photo d'une observation obtenue avec défauts apparents en clair

3.2.4 Microscopie électronique à transmission (TEM)

La mesure morphologique par SAM se fait au niveau macroscopique. Il est également indispensable de caractériser la structure atomique du collage pour qualifier la reconstruction de l'interface et la présence d'éventuels défauts à l'échelle nanométrique. C'est là où intervient le microscope électronique à transmission (ou TEM pour *transmission electron microscopy*) qui repose sur le même principe que le microscope optique. Mais le media d'information qu'est le photon est remplacé par l'électron qui permet de sonder des échantillons à des résolutions approchant les 0,1 nm [68]. Les électrons sont accélérés à de hautes tensions (de 100 à 400 kV généralement) et concentrés, via des lentilles, sur l'échantillon. Celui-ci repose sur une grille de quelques millimètres de diamètre et doit être suffisamment fin (jusqu'à quelques dizaines de nanomètre) pour être transparent aux électrons. La préparation représente d'ailleurs un défi. Pour nos collages de matériaux III-V, le choix s'est porté sur une découpe par faisceau ionique (ou FIB pour *focused ion beam*). Le plus souvent, l'instrument est utilisé en haute résolution (HRTEM) pour connaître la structure atomique et le réseau cristallin au niveau de l'interface (figure 2.20). Les caractérisations ont été conduites en collaboration avec Anne-Marie Papon de la plateforme nano-caractérisation du CEA-LETI.

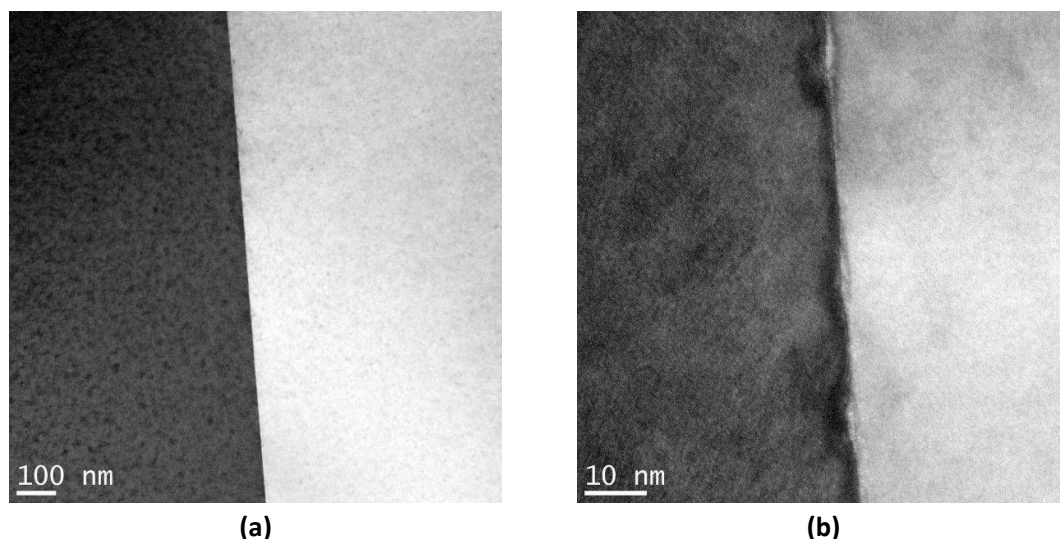


Fig. 2.20 – Clichés TEM d'un collage InP (contraste foncé) sur GaAs (contraste clair) avec un grandissement (a) 100 nm et (b) 10 nm

3.2.5 Analyse dispersive en énergie (EDX)

En parallèle de la mesure TEM, nous pouvons connaître la variation relative d'espèces chimiques présentes à l'interface. Ceci est utile pour comprendre de possibles comportements, voire des mécanismes de collage. Le microscope électronique à balayage (ou SEM pour *scanning electron microscope*) peut être utilisé pour analyser un échantillon. Le faisceau incident excite le matériau et lui fournit assez d'énergie pour émettre un rayonnement X et éjecter des électrons liés aux atomes. Ces électrons sont dit rétrodiffusés et sont associés à des atomes caractéristiques du matériau. Si l'on ajoute un spectromètre capable de classer en énergie ces électrons, il est possible d'identifier les éléments et leur proportion relative. La figure 2.21

représente une analyse typique d'un profil EDX autour de l'interface de collage. Il a été réalisé en collaboration avec la plateforme nano-caractérisation du CEA-LETI.

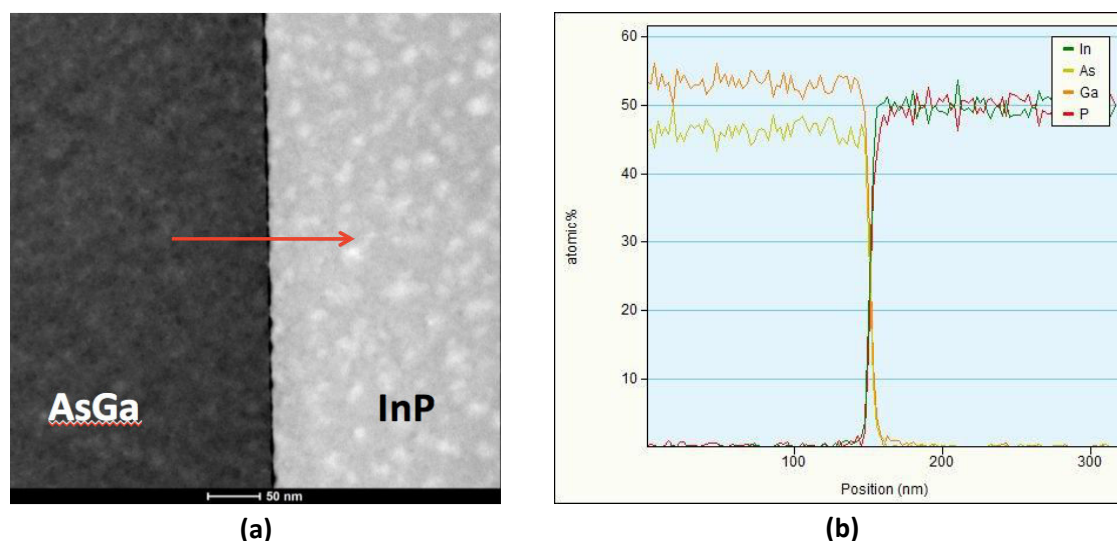


Fig. 2.21 – Principe d'analyse EDX à l'interface de collage à partir (a) de caractérisation MEB et (b) du profil de pourcentages atomiques d'éléments III-V

3.2.6 Spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

L'analyse EDX est une méthode rapide et simple à effectuer. Elle est par contre limitée car, dans certains cas, nous souhaitons connaître plus précisément la variation chimique des éléments autour de l'interface et aussi remonter au niveau de dopage réel. La spectroscopie de masse à ionisation secondaire (ou SIMS pour *secondary ion mass spectrometry*) est un outil très puissant pour analyser les variations d'espèces chimiques [68]. Deux exemples sont présentés en figures 2.22 (a) et (b). Elle s'appuie sur l'abrasion ionique des surfaces et l'analyse en retour des éléments ioniques produits, filtrés selon leur énergie et analysés par spectrométrie. Le signal est exprimé en nombre de coups par seconde. De là, grâce à des échantillons de référence calibrés, il est possible de remonter à des mesures de dopage aussi basses que 10^{14} cm^{-3} . De même, si l'on connaît le taux d'abrasion du matériau, nous pouvons intégrer ces analyses sur une certaine profondeur.

Un ensemble de précautions doivent donc être prises pour utiliser correctement cette technique. Elle doit nous permettre d'analyser une région autour de l'interface où la maille cristalline et le dopage évolue fortement. La vitesse d'abrasion ne varie pas linéairement avec la composition et les mesures ne sont pas quantitatives mais relatives. Elles doivent être croisées par rapport aux évolutions des ratios des composants et entre les zones où la matrice est identique (typiquement dans le matériau massif). Or le taux d'ionisation (et donc le signal obtenu en coup/s) dépend du réseau cristallin du matériau et de son taux de dilution pouvant amener à une variation de 10 à 100% du signal. Les différences d'intensités observées ne traduisent donc pas forcément une stœchiométrie ou une différence de dopage particulière. Dans ce cas, des étalons de références sont nécessaires pour connaître la concentration en dopant et la vitesse d'abrasion dans une matrice donnée. Pour des substrats dont le dopage se situe autour de 10^{18} cm^{-3} , nous avons déterminé que les vitesses étaient respectivement de 14 nm/min et 25 nm/min pour le GaAs et

l'InP. De là il est possible de remonter à la profondeur d'analyse. Par contre, sans étalon dédié et correspondant à une matrice identique à la zone de la jonction, la détermination précise de la concentration d'oxygène est impossible.

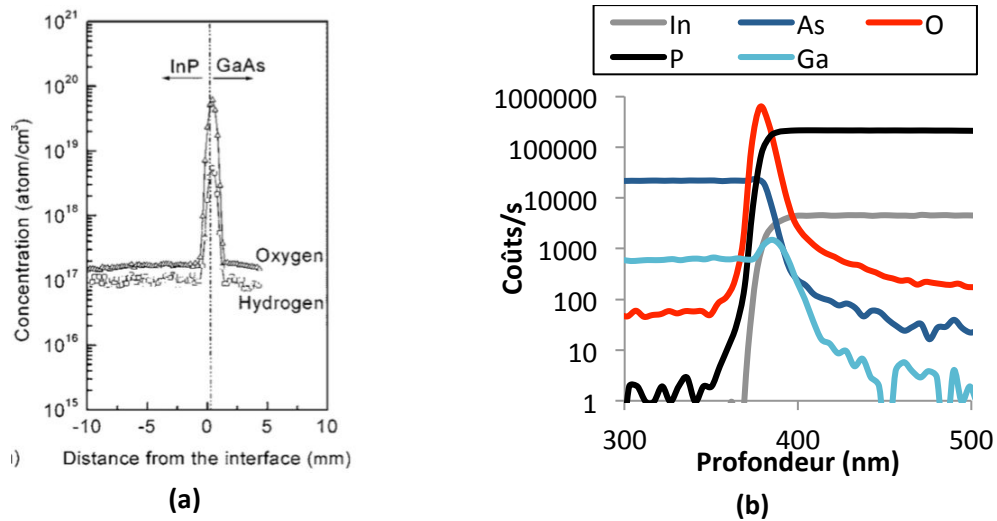


Fig. 2.22 – Profils de concentrations d'éléments à l'interface n-GaAs/n-InP par mesure SIMS (a) dans la littérature pour l'oxygène et l'hydrogène et après recuit à 600°C [66] (en concentration) (b) après recuit 300°C dans notre étude (directement en coûts/s)

Dans notre cas, l'ion césium est utilisé à une faible énergie de 2kV il permet d'analyser la surface lors de l'abrasion sans repousser les éléments. Les mesures sont moyennées avec un spot de $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$ pour une résolution de 1 à 2 μm . Elles ont été faites en collaboration avec Jean-Paul Barnes de la plateforme nano-caractérisation du CEA-LETI.

3.2.7 Réflectivité de rayon X (RRX)

Au niveau le plus extrême de détails nous voulons comprendre le taux de remplissage du collage. La mesure de densité électronique dans cette zone est pertinente pour comprendre le mécanisme de collage et le relier à son comportement en température. Pour cela, nous pouvons utiliser la réflectivité de rayons X (ou RRX) qui se base sur la relation entre l'indice optique des matériaux et leur densité électronique pour déterminer la densité électronique et l'épaisseur de couches minces empilées (de 0,5 à 300 nm) [71]. Un faisceau incident arrive sur la surface de l'échantillon où une partie est transmise et l'autre partie est réfléchi. Ce phénomène se produisant à chaque changement de milieu, la différence de phase entre les rayons réfléchis se traduit par des franges d'interfaces. L'intensité des franges et leur périodicité est caractéristique de la densité et de l'épaisseur des couches.

Lorsque nous traitons des homostructures (InP/InP et GaAs/GaAs) d'épaisseurs d'oxyde identiques, le profil de densité électronique associé représente l'évolution de la différence de densité électronique entre la couche analysée p , et celle du III-V $p_{\text{III-V}}$, normalisée à la densité du silicium $((p-p_{\text{III-V}})/\rho_{\text{Si}})$ en fonction de la coordonnée z . Pour extraire les paramètres des couches (densité et épaisseur), la courbe expérimentale est simulée à l'aide de fonctions appropriées (diminution de la densité à l'interface avec une fonction gaussienne, couche éventuelle d'oxyde

avec une fonction rectangle, rugosité d'interface avec une fonction erreur). Pour le collage d'une hétérostructure (GaAs/InP), le profil de densité est plus difficile à obtenir car la transformée de Fourier ne peut être faite directement et l'information de la phase est perdue. Nous savons que l'InP et le GaAs ont une densité électronique proche de respectivement 1,45 et 1,55 [2], [3]. Nous simulons alors une courbe théorique ajustée au mieux avec certains paramètres et d'où nous extrayons les paramètres densité et épaisseur des couches.

Le profil de densité électronique d'un collage GaAs/InP comprenant des couches d'oxyde de chaque côté de l'interface est schématisé en figure 2.23 (b). Les densités des couches sont lues directement sur le profil simulé. La largeur de l'interface correspond à la largeur à mi-hauteur du défaut de densité. Les épaisseurs d'oxyde sont déduites de la largeur des marches.

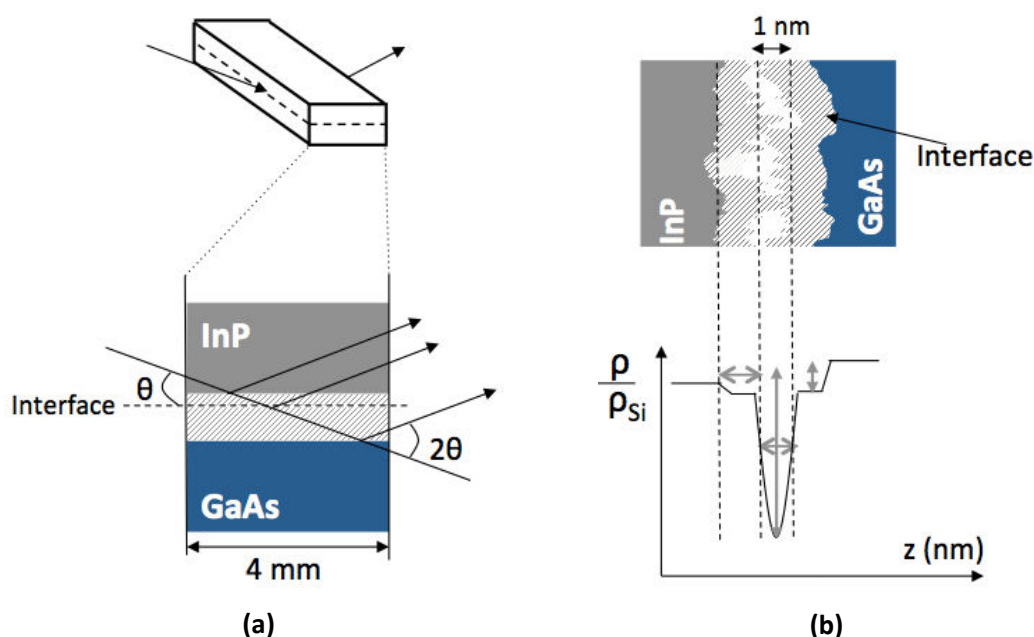


Fig. 2.23 – Principe (a) d'analyse du collage par réflectivité des rayons X et (b) profil de densité électronique [71]

Il n'est pas aisé d'appliquer directement cette technique d'analyse de couches minces pour mesurer les caractéristiques d'une fine interface de collage au milieu de substrats épais. Pour des angles d'incidence très petits, la distance à parcourir par le faisceau à travers l'échantillon sera grande et le matériau l'absorbera complètement. Pour pallier à cette difficulté, une configuration d'échantillon a été mise en place par Rieutord et al. où l'analyse s'appuie sur des barrettes de 4 mm de largeur [71] (figure 2.23 (a)). Dans cette configuration l'échantillon est irradié par la tranche avec un angle θ , et le signal mesuré en 2θ provient uniquement des réflexions sur les interfaces internes. Le problème de la contribution des faces arrières est résolu même si l'échantillon reste épais. Le faisceau incident doit donc avoir une énergie importante pour limiter l'absorption. Par conséquent, les expériences sont réalisées en collaboration avec François Rieutord du CEA-INAC à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), sur la ligne BM32. Celle-ci produit une énergie d'analyse de 27 keV soit une longueur d'onde de 0,46 Å pour un faisceau de 50 μ m de diamètre.

3.3 Synthèse

Pour la synthèse de cette partie, nous avons choisi de résumer dans le tableau 2.6 les différentes méthodes de caractérisation utilisées. Nous y listons les données extraites pour notre étude, sachant que certaines techniques ont un champ plus large (comme l'ellipsométrie par exemple). Le code couleur est bleu pour les analyses de surface et vert pour celles d'interface. Nous ne discutons pas de la mesure de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, utile pour mesurer les liaisons à l'interface de collage. Comme résumé dans l'annexe 1.2 de ce manuscrit, cette méthode n'a pas pu être mise en place malgré plusieurs tests expérimentaux dû à la difficulté pour établir un protocole dédié aux matériaux III-V.

Tableau 2.6 – Récapitulatif des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude

<i>Technique</i>	<i>Principe d'analyse</i>	<i>Donnée(s) extraite(s)</i>
Angle de goutte	<i>Angle d'étalement d'une goutte d'eau</i>	<i>Caractère hydrophobe</i>
AFM	<i>Force de répulsion pointe/surface</i>	<i>Rugosité de surface</i>
Ellipsométrie	<i>Etat elliptique d'un faisceau réfléchi</i>	<i>Epaisseur</i>
XPS	<i>Quantité et états énergétiques de photoélectrons</i>	<i>Liaisons chimiques</i>
Flèche	<i>Courbure du collage</i>	<i>Déformation</i>
Energie de collage	<i>Longueur de décollement après insertion de lame</i>	<i>Reconstruction mécanique</i>
SAM	<i>Interférence d'onde acoustique</i>	<i>Défauts de collage</i>
TEM	<i>Microscopie électronique</i>	<i>Morphologie cristallographique</i>
EDX	<i>Quantité et états énergétiques de photo-électrons</i>	<i>Proportion atomique/massique</i>
SIMS	<i>Quantité et états énergétiques d'ions</i>	<i>Proportion atomique, dopage</i>
RRX	<i>Réflectivité de rayons X</i>	<i>Densité électronique</i>

4 Conclusion

Au terme de ce chapitre, nous avons acquis les concepts de base nécessaires pour l'étude du collage III-V. Le choix de ces matériaux pour la SmartCell se justifie grâce à leur énergie de bande interdite et à leur mobilité élevée. Aux dopages considérés (autour de 10^{18} cm^{-3}), nous avons calculé que les résistances dues à leurs épaisseurs étaient très faibles (maximum $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$) par rapport à notre objectif de résistance d'interface ($10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$). Leur intégration demande néanmoins certaines précautions pour un traitement en température. Au niveau mécanique des effets de dilatation thermique, sont capables de compromettre l'intégrité d'un collage. D'autre part, et dans une gamme large allant de 300°C à 600°C, la surface d'InP peut se décomposer, former un oxyde mixte $\text{InPO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ puis le désorber. Le GaAs, lui, se décompose à plus haute température. Par contre, il peut former un mixte $\text{As}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ qui a tendance à se fragmenter et se désorber difficilement en dessous de 600°C.

Le procédé de collage envisageable doit permettre d'obtenir les meilleures performances électriques avec un comportement physico-chimique compatible. Il faut d'abord un état de surface pre-collage, et donc un nettoyage, adapté. Nous avons vu que l'option d'un collage hydrophobe n'est pas envisageable aujourd'hui pour l'étude : les chimies possibles ont tendance à trop graver la surface des substrats. Nous avons fait le choix d'un traitement A hydrophile désoxyde efficacement les surfaces et les passive. A la suite, nous enchainons avec une mise en contact et un traitement à 500°C. nous verrons dans le chapitre 4 que le recuit améliore significativement l'état de l'interface (sans atteindre des températures susceptible de dégrader les matériaux).

Enfin l'amélioration de la cellule photovoltaïque, via la compréhension de son interface de collage, se fera avec une batterie d'analyses physico-chimiques que nous avons présentés. Certaines permettent de caractériser la surface des matériaux avant collage ou après décollage (angle de goutte, ellipsométrie, AFM et XPS). Elles ont d'ailleurs été utilisées pour tester les différentes chimies de surface. Elles seront de nouveaux appliquées sur les différentes structures du chapitre 4. Il en sera de même des autres techniques qui se concentrent sur l'interface (TEM, REX, flèche, énergie de collage, SIMS et EDX). Pour être complète notre étude doit prendre en compte une analyse électrique des empilements. C'est le sujet du chapitre 3 qui suit.

Bibliographie

- [1] S. M. Sze and K. N. Kwok, "Physics of Semiconductor Devices, 3rd edition," *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [2] M. R. Brozel and G. E. Stillman, "Properties of Gallium Arsenide, 3rd edition," *INSPEC*, Salford, UK, 1996.
- [3] E. P. O'Reilly, "Properties of indium phosphide," *INSPEC*, Salford, UK, 1991.
- [4] H. C. Lin, K. L. Chang, K. C. Hsieh, K. Y. Cheng, and W. H. Wang, "Metallic wafer bonding for the fabrication of long-wavelength vertical-cavity surface-emitting lasers," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 7, pp. 4132–4134, 2002.
- [5] S. Noda, N. Yamamoto, H. Kobayashi, M. Okano, and K. Tomoda, "Optical properties of three-dimensional photonic crystals based on III–V semiconductors at infrared to near-infrared wavelengths," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 7, p. 905, 1999.
- [6] M. Levinstein, S. Rumyantsev, and M. Shur, "Handbook Series on Semiconductor Parameters, vol. 1, 2," *World Scientific*, London, 1999.
- [7] E. F. Schubert, C. J. Pinzone, and M. Geva, "Phenomenology of Zn diffusion and incorporation in InP grown by organometallic vapor-phase epitaxy (OMVPE)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, p. 700, 1995.
- [8] J. J. J. Yang, P. D. Dapkus, R. D. Dupuis, and R. D. Yingling, "Electrical properties of polycrystalline GaAs films," *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 7, pp. 3794–3800, 1980.
- [9] M. Sotoodeh, A. H. Khalid, and A. a. Rezazadeh, "Empirical low-field mobility model for III–V compounds applicable in device simulation codes," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 2890, 2000.
- [10] D. A. Anderson, N. Apsley, P. Davies, and P. L. Giles, "Compensation in heavily doped n-type InP and GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 3059–3067, 1985.
- [11] H. Mathieu, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5e édition," *DUNOD*, Paris, 2001.
- [12] Sumitomo Electric, "III-V materials product catalogue," *Catalogue*, Osaka, 2012.
- [13] J. Blakemore, "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 10, pp. R123–R181, 1982.

- [14] K. Pantzas, G. Patriarche, E. Le Bourhis, D. Troadec, A. Itawi, G. Beaudoin, I. Sagnes, and A. Talneau, "Evaluation of the surface bonding energy of an InP membrane bonded oxide-free to Si using instrumented nanoindentation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 8, 2013.
- [15] R. F. C. Farrow, "Growth of indium phosphide films from In and P₂ beams in ultra-high vacuum," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 7, no. 11, pp. L121–L124, 1974.
- [16] C. T. Foxon, B. a Joyce, R. F. C. Farrow, and R. M. Griffiths, "The identification of species evolved in the evaporation of III-V compounds," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 7, no. 17, pp. 2422–2435, 1974.
- [17] G. P. Schwartz, "The In-P-O Phase Diagram: Construction and Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 6, p. 1361, 1982.
- [18] G. P. Schwartz, W. a. Sunder, and J. E. Griffiths, "Raman scattering study of the thermal oxidation of InP," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 37, no. 10, pp. 925–927, 1980.
- [19] N. Y. Jin-Phillipp, W. Sigle, a. Black, D. Babic, J. E. Bowers, E. L. Hu, and M. Rühle, "Interface of directly bonded GaAs and InP," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 2, pp. 1017–1024, 2001.
- [20] M.-P. Besland, P. Louis, Y. Robach, J. Joseph, G. Hollinger, D. Gallet, and P. Viktorovitch, "Growth of passivating UV/ozone oxides on InP," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 56–58, pp. 846–854, 1992.
- [21] A. Nelson, K. Geib, and C. W. Wilmsen, "Composition and Structure of Thermal Oxides of Indium Phosphide.," *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 7, pp. 4134–4140, 1983.
- [22] J. F. Wager and C. W. Wilmsen, "Thermal oxidation of InP," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 1, pp. 812–814, 1980.
- [23] W. M. Lau, R. N. S. Sodhi, and S. Ingre, "Thermal desorption of oxides on InP," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 5, pp. 386–388, 1988.
- [24] C. D. Thurmond, "GaAs Oxidation and the Ga-As-O Equilibrium Phase Diagram," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 6, p. 1366, 1980.
- [25] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani, and M. Gendry, "Oxides on GaAs and InAs surfaces An x-ray-photoelectron-spectroscopy study of reference compounds.pdf," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 16, 1994.
- [26] K. Tone, M. Yamada, Y. Ide, and Y. Katayama, " Characterization of Oxidized GaAs (001) Surfaces Using Temperature Programed Desorption and X-Ray Photoelectron Spectroscopy ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. Part 2, No. 6A, pp. L721–L724, 1992.

- [27] G. Cossu, G. M. Ingo, G. Mattogno, G. Padeletti, and G. M. Proietti, "XPS investigation on vacuum thermal desorption of UV/ozone treated GaAs(100) surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 56–58, no. X, pp. 81–88, 1992.
- [28] O. R. Monteiro and J. W. Evans, "Thermal Oxidation of Indium Phosphide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, no. 9, p. 2366, 1988.
- [29] A. J. SpringThorpe, A. Majeed, and A. D. Priest, "Arsenic pressure variations during oxide desorption from gallium arsenide prior to epitaxial deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 16, pp. 1981–1983, 1991.
- [30] T. Van Buuren, M. K. Weilmeier, I. Athwal, K. M. Colbow, J. a. Mackenzie, T. Tiedje, P. C. Wong, and K. a R. Mitchell, "Oxide thickness effect and surface roughening in the desorption of the oxide from GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 4, pp. 464–466, 1991.
- [31] X. Yin, "Photoreflectance study of the surface Fermi level at (001) n- and p-type GaAs surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 10, no. 1, p. 131, 1992.
- [32] R. Iyer and D. L. Lile, "Role of polysulfides in the passivation of the InP surface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 4, p. 437, 1991.
- [33] J.-F. Fan, H. Oigawa, and Y. Nannichi, "Metal-Dependent Schottky Barrier Height with the (NH₄)₂Sx-Treated GaAs," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, 1988.
- [34] Q.-Y. Tong and U. Gosèle, "Semiconductor wafer bonding, Science and Technology," *Wiley-Interscience Publication*, New York, 1999.
- [35] C. Ventosa, "Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles," *Thèse*, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2009.
- [36] A. Plößl, "Wafer direct bonding: tailoring adhesion between brittle materials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 25, no. 1–2, pp. 1–88, Mar. 1999.
- [37] D. Kikuchi and S. Adachi, "Chemically cleaned InP(100) surfaces in aqueous HF solutions," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 76, no. 2, pp. 133–138, 2000.
- [38] R. H. Horng, W. C. Peng, D. S. Wu, W. J. Ho, and Y. S. Huang, "Surface treatment and electrical properties of directly wafer-bonded InP epilayer on GaAs substrate," *Solid. State. Electron.*, vol. 46, no. 8, pp. 1103–1108, 2002.
- [39] V. G. Bozhkov, N. a. Torkhov, I. V. Ivonin, and V. a. Novikov, "Study of the properties of the surface of gallium arsenide by scanning atomic force microscopy," *Semiconductors*, vol. 42, no. 5, pp. 531–539, 2008.

- [40] K. Nakayama, K. Tanabe, and H. a. Atwater, "Improved electrical properties of wafer-bonded p-GaAs/n-InP interfaces with sulfide passivation," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 9, pp. 1–5, 2008.
- [41] M. J. Jackson, C. Ventosa, B. L. Jackson, and M. S. Goorsky, "Surface cleaning and passivation for direct wafer bonded III-V materials," in *Proceedings of SPCC 2011*, 2011.
- [42] C. J. Sandroff, M. S. Hegde, L. a. Farrow, C. C. Chang, and J. P. Harbison, "Electronic passivation of GaAs surfaces through the formation of arsenic - sulfur bonds," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 4, pp. 362–364, 1989.
- [43] W.-D. Chen, K. Xie, L.-H. Duan, X.-L. Xie, and Y.-D. Cui, "Passivation of the InP(100) surface using (NH₄)₂Sx," *Acta Phys. Sin.*, vol. 4, no. 11, 1995.
- [44] H. Wada, Y. Ogawa, and T. Kamijoh, "Electrical characteristics of directly bonded GaAs and InP," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 7, pp. 738–740, 1993.
- [45] F. Shi, "Heterostructurally integrated III-V semiconductors fabricated by wafer bonding technology," *Thesis*, University of illinois at Urbana-Champaign, 2004.
- [46] D. Kikuchi, Y. Matsui, and S. Adachi, "Chemically Treated InP(100) Surfaces in Aqueous HCl Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 5, p. 1973, 2000.
- [47] O. E. Tereshchenko, D. Paget, P. Chiaradia, E. Placidi, J. E. Bonnet, F. Wiame, and a. Taleb-Ibrahimi, "Chemically prepared well-ordered InP(001) surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 600, no. 16, pp. 3160–3166, Aug. 2006.
- [48] O. Pluchery, Y. J. Chabal, and R. L. Opila, "Wet chemical cleaning of InP surfaces investigated by in situ and ex situ infrared spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 4, 2003.
- [49] P. H. L. Notten, "The Etching of InP in HCl Solutions: A Chemical Mechanism," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, no. 11, p. 2641, 1984.
- [50] S. Adachi and D. Kikuchi, "Chemical Etching Characteristics of GaAs(100) Surfaces in Aqueous HF Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 12, p. 4618, 2000.
- [51] I. Radu, I. Szafraniak, R. Scholz, M. Alexe, and U. Gösele, "GaAs on Si heterostructures obtained by He and/or H implantation and direct wafer bonding," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 12, pp. 7820–7825, 2003.
- [52] L. Borowik, "Analyse XPS de surfaces III-V après traitement HCl." Rapport interne CEA-SOITEC, 2014.
- [53] Y. Sun, Z. Liu, F. MacHuca, P. Pianetta, and W. E. Spicer, "Optimized cleaning method for producing device quality InP(100) surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 12, pp. 1–7, 2005.

- [54] D. G. Lishan and E. L. Hu, "Cl₂ and HCl radical beam etching of GaAs and InP," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, no. 17, pp. 1667–1669, 1990.
- [55] C. Bryce and D. Berk, "Kinetics of GaAs Dissolution in H₂O₂ -NH₄OH-H₂O Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 4464–4470, 1996.
- [56] K. Tanabe, D. J. Aiken, M. W. Wanlass, A. Fontcuberta, and H. a Atwater, "Lattice-Mismatched Monolithic Gaas / Ingaas Two-Junction Solar Cells By Direct Wafer Bonding," *IEEE Electron Device Lett.*, pp. 768–771, 2006.
- [57] J. Bentell, F. Wennekes, F. Salomonsson, M. Hammar, and K. Streubel, "Characterisation of n-InP/n-GaAs wafer fused heterojunctions," *Phys. Scr.*, vol. 1999, p. 206, 1999.
- [58] F. Salomonsson, K. Streubel, J. Bentell, M. Hammar, D. Keiper, and R. Westphalen, "Wafer fused p -InP / p -GaAs heterojunctions," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 2, 1998.
- [59] Y. Okuno, K. Uomi, M. Aoki, and T. Tsuchiya, "Direct wafer bonding of III-V compound semiconductors for free-material and free-orientation integration," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 33, no. 6, pp. 959–969, Jun. 1997.
- [60] J. E. Okuno, Y.L. Bowers, "Electrical properties of orientation mismatched interface of (311)B InP/(100) GaAs and the effect of surface preparation methods," in *Conference proceedings, International conference on indium phosphide and related materials*, 2004, no. June, pp. 4–7.
- [61] S. Xie, S. Chen, W. Guo, and L. Mao, "Low-temperature direct wafer bonding of GaAs/InP," *Superlattices Microstruct.*, vol. 45, no. 2, pp. 47–53, 2009.
- [62] D. Häussler, L. Houben, S. Essig, M. Kurttepel, F. Dimroth, R. E. Dunin-Borkowski, and W. Jäger, "Aberration-corrected transmission electron microscopy analyses of GaAs/Si interfaces in wafer-bonded multi-junction solar cells," *Ultramicroscopy*, vol. 134, pp. 55–61, 2013.
- [63] F. Dimroth, T. Roesener, S. Essig, C. Weuffen, A. Wekkeli, E. Oliva, G. Siefer, K. Volz, T. Hannappel, D. Haussler, W. Jager, and A. W. Bett, "Comparison of Direct Growth and Wafer Bonding for the Fabrication of GaInP/GaAs Dual-Junction Solar Cells on Silicon," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 2, pp. 620–625, Mar. 2014.
- [64] T. Akatsu, a. Plössl, R. Scholz, H. Stenzel, and U. Gösele, "Wafer bonding of different III–V compound semiconductors by atomic hydrogen surface cleaning," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 8, p. 3856, 2001.
- [65] L. Sagalowicz, A. Rudra, E. Kapon, M. Hammar, F. Salomonsson, A. Black, P.-H. Jouneau, and T. Wipijewski, "Defects, structure, and chemistry of InP-GaAs interfaces obtained by wafer bonding," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9, pp. 4135–4146, 2000.

- [66] K. Tanabe, A. i Morral, and H. Atwater, "Direct-bonded GaAs/InGaAs tandem solar cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 102106, pp. 29–31, 2006.
- [67] B. Imbert, X. Blot, T. Salvétat, E. Lagoutte, C. Lecouvey, T. Chaira, V. Larrey, C. Bridoux, F. Fournel, H. Moriceau, and V. Carron, "Mechanical Understanding of 100mm InP and GaAs Direct Bonded Heterostructure," in *Proceedings of WaferBond 13'*, 2013.
- [68] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition*. John Wiley and Sons, 2005.
- [69] S. Zollner, "Model dielectric functions for native oxides on compound semiconductors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 18, pp. 2523–2524, 1993.
- [70] F. Frank, C. Léonardo, M. Christophe, D. F. Jérémy, H. Moriceau, C. Martin Cocher, F. Rieutord, A. Bartherlemy, and I. Raduc, "Direct Bonding Energy Measurement Under Anhydrous Atmosphere," *ECS Trans.*, vol. 50, no. 7, pp. 3–16, 2013.
- [71] F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, and B. Aspar, "High-energy x-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding," *Physical Review B*, vol. 63, no. 12. 2001.

Chapitre 3

Analyse électrique

Introduction

L'objectif du chapitre est de proposer un cadre d'analyse pertinent pour caractériser le comportement électrique de l'hétérointerface du collage GaAs/InP. Dans la première partie, Il s'agira d'abord de comprendre le rôle de son interface par rapport à l'application photovoltaïque. Nous ferons le lien entre résistance d'interface, comportement électrique, défauts de collage et hétérojonction. Dans la deuxième partie, nous mettrons en avant l'intérêt de contacts métalliques adaptés en étudiant et validant notamment les performances des films à base de germanium. Enfin, la troisième partie, détaillera les concepts et les procédés de fabrication de véhicules de tests électrique indispensables pour nos travaux. Nous y proposerons plusieurs options en fonction du type d'empilement étudié et du degré de précision souhaité dans la caractérisation.

Sommaire du chapitre 3

1	L'HETEROJONCTION GaAs/InP	70
1.1	COMPORTEMENT ELECTRIQUE DU COLLAGE	70
1.2	HETEROJONCTION INP/GAAS IDEALE	71
1.3	HETEROJONCTION REELLE	72
1.3.1	DEFAUTS ET CHARGES D'INTERFACE	72
1.3.2	CARACTERISATION ELECTRIQUE DE L'HETEROJONCTION	73
1.4	RESUME ET STRATEGIE D'ETUDE	75
2	CONTACTS ELECTRIQUES	76
2.1	INTERFACE METAL/SEMICONDUCTEUR IDEALE	76
2.2	MOTIVATION	77
2.2.1	LE CONTACT METALLIQUE SUR LES MATERIAUX III-V	77
2.2.2	ÉTATS D'INTERFACE	78
2.2.3	COUCHE ISL	79
2.3	PRINCIPE D'EXTRACTION DE LA RESISTANCE DE CONTACT METAL/SEMICONDUCTEUR	81
2.3.1	TLM	81
2.3.2	c-TLM	83
2.4	CHOIX DU TYPE DE CONTACT	84
2.5	CARACTERISATION ELECTRIQUE DE CONTACTS GE	85
2.5.1	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	85
2.5.2	RESULTATS ELECTRIQUES	86
2.6	COMPREHENSIONS DES CONTACTS GE	87
2.6.1	METALLURGIE DES CONTACTS	87
2.6.2	MESURES SIMS	88
2.6.3	AUTRES CONSIDERATIONS	89
2.7	SYNTHESE	90
3	VEHICULES DE TEST I(V) POUR LA CARACTERISATION DE L'INTERFACE DE COLLAGE	91
3.1	ETAT DE L'ART	91
3.2	DISPOSITIF « TRAITS DE SCIE »	93
3.2.1	PRINCIPE	93
3.2.2	PREUVE DU CONCEPT	93
3.2.3	PRECAUTION DE VALIDITE	96
3.2.4	INFLUENCE DU PROCEDE DE SCIAGE SUR LA PRECISION DE LA MESURE	96
3.3	PROCEDES DE REALISATION	97
3.3.1	FABRICATION AVEC LIFT-OFF	97
3.3.2	TECHNIQUES DE FABRICATION ALTERNATIVES	98
3.4	AUTRES DISPOSITIFS	100
3.4.1	MESA EPAIS	100
3.4.2	MESA FIN	100
3.5	BILAN DE L'ETUDE ET CHOIX DU MOTIF DE TEST	101
4	CONCLUSION	102

1 L'Hétérojonction GaAs/InP

1.1 Comportement électrique du collage

Contrairement aux applications photovoltaïques à base de matériaux III-V où l'on utilise l'hétérostructure comme redresseur, dans notre cas, le collage doit être transparent électriquement et optiquement pour ne pas dégrader le photo-courant généré dans la cellule. Le collage crée une hétérojonction n-n dont la qualité dépend du procédé de fabrication. Nous pouvons représenter l'empilement InP/GaAs par un ensemble de résistances séries R_s qui représentent les pertes internes (figure 3.1 (a)). Une prise en compte des contacts métalliques est également à envisager. Nous verrons qu'ils doivent correspondre à une résistance faible car s'ils sont de mauvaise facture ils s'approximent par des diodes Schottky qui influencent le comportement électrique de l'empilement.

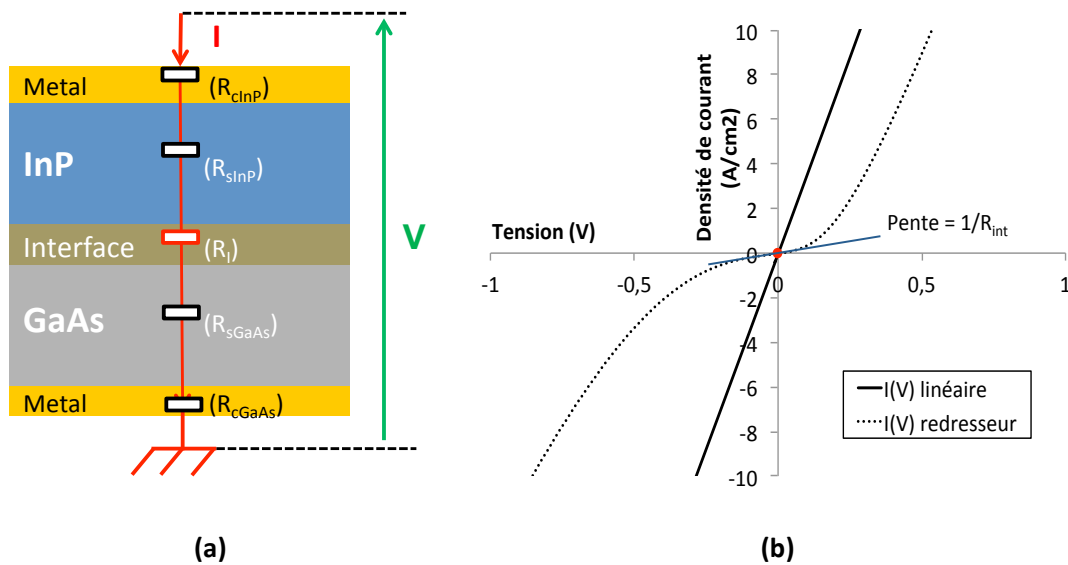


Fig. 3.1 – (a) Diagramme de l'empilement analysé avec les différentes résistances séries et (b) caractéristique électrique obtenue selon la qualité du collage

Dans le cas idéal, et comme représenté sur la figure 3.1 (b), cet empilement produit une caractéristique électrique linéaire (dite « I(V) linéaire »). En réalité, et selon la qualité du collage, ce comportement peut être dégradé jusqu'à être doublement redresseur (dite « I(V) redresseur »).

Les différentes contributions de la résistance série seront détaillées dans ce chapitre. On pose :

$$R_S = R_{cGaAs} + R_{sGaAs} + R_{int} + R_{sInP} + R_{cInP} \quad (eq. 3.1)$$

où nous distinguons :

- R_{cGaAs} et R_{cInP} les résistances dues aux contacts métalliques et aux accès de pointes au-dessus et en dessous de l'empilement ;
- R_{sGaAs} et R_{sInP} les résistances séries dues aux épaisseurs des couches de GaAs et d'InP ;

- R_{int} la résistance due à l'interface de collage.

L'enjeu de la thèse se situe sur deux points : expliquer ce comportement redresseur pour le relier à la qualité du collage tout en déterminant la résistance afin *in-fine* de l'optimiser. Dans le premier chapitre (cf. partie 3.2.1), nous avons déterminé un objectif de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ comme limite à ne pas dépasser en condition de fonctionnement, soit pour la cellule qualifiée, à une densité de $J_{sc}=6,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Or, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.1 (b), à ce niveau il est difficile de discerner la contribution d'une résistance série issue d'un collage « idéal » ou « redresseur » (la pente étant quasiment identique). Nous proposons donc d'imposer un critère d'analyse plus contraignant en fixant l'objectif de résistance aux faibles courants (ou basses tensions). L'inverse de la valeur de la pente permet alors de déterminer le comportement électrique du collage et induit forcément l'amélioration du critère en condition de fonctionnement.

Pour finir, l'équation 3.1 donne des règles pour la démarche d'analyse de la résistance d'interface. Pour extraire proprement ce critère, nous devons minimiser les contributions parasites dues aux résistances de contact. Cela sera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre avec le développement de couches métalliques dédiées. De plus, comme nous l'avons calculé dans le chapitre 2 (cf. partie 1.2.3), les résistances séries dues aux épaisseurs des substrats sont déjà négligeables par rapport à notre objectif. Enfin, pour les besoins de la filière III-V et en vue de l'optimisation du collage (jusqu'à des valeurs de $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$), nous proposons, en troisième partie, des dispositifs de mesures $I(V)$ qui limitent encore d'avantage les contributions extérieures à l'interface.

1.2 Hétérojonction InP/GaAs idéale

Après une première description de l'empilement, et de ses composantes, intéressons-nous à la région de l'interface. Dans un cas idéal, où on suppose que la règle de l'affinité électronique s'applique [1], mettre en contact deux semiconducteurs III-V (dopage à partir de 10^{18} cm^{-3}) comme le GaAs et l'InP, d'affinité respective $\chi_{GaAs} = 4.07 \text{ eV}$ [2] et $\chi_{InP} = 4.38 \text{ eV}$ [3], engendre une discontinuité des bandes de conduction [4]. Un équilibre s'établit entre les électrons qui circulent du matériau de plus faible travail de sortie (GaAs) vers celui de plus fort travail de sortie (InP) et vice versa pour les trous. Une charge négative apparaît du côté de l'InP à cause de l'apparition d'une zone d'accumulation tandis qu'une charge positive, associée à une zone de désertion est présente du côté du GaAs (figure 3.2). Il s'agit d'une hétérojonction de type II ou en quinconce (ou encore *staggered heterojunction*) utilisée en électronique pour guider la conduction des porteurs majoritaires [5].

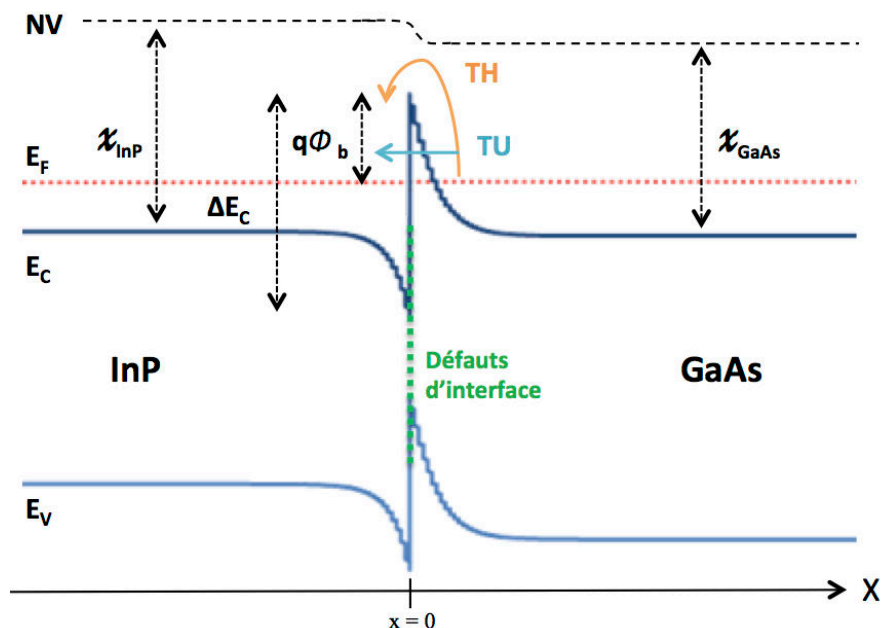


Fig. 3.2 – Diagramme de bandes d'une hétérojonction abrupte GaAs/InP avec les bandes de valence (E_v), de conduction (E_c), le niveau de Fermi (E_F) et du vide (NV) et le décalage de bande ΔE_c à la jonction. La hauteur de la barrière d'énergie est $q\Phi_b$. Les labels TH et TU indiquent les régimes de conduction thermo-électronique et tunnel

L'équilibre électrostatique à l'interface ($x = 0$) est gouverné par l'équation de Poisson qui relie le potentiel électrostatique et la densité de charge locale (comprenant les charges mobiles des porteurs, les charges fixes dues aux impuretés ionisées et celles des défauts). A la jonction GaAs/InP, le décalage de bandes s'exprime comme $\Delta E_c = \chi_{GaAs} - \chi_{InP}$ et est égal à 0,31 eV dans ce cas idéal [3]. A 300K, la barrière énergétique qui en découle est de $q\Phi_b = 84 \text{ meV}$. Cet état donne une faible résistance d'interface R_{int} et un comportement ohmique (cf. courbe « $I(V)$ linéaire » en figure 3.1). Dans la réalité, nous verrons que cette zone peut être dégradée à cause de la présence de défauts d'interface, dislocations ou d'autres composés (alliage, oxyde, etc.) qui sont autant d'états pièges pour les porteurs créant par la même des charges d'espaces supplémentaires, augmentant la barrière et limitant le courant total.

1.3 Hétérojonction réelle

1.3.1 Défauts et charges d'interface

Au-delà de l'hétérojonction idéale, nous devons considérer une interface non parfaite. La littérature du domaine est parcellaire, voire contradictoire, ce qui fonde d'ailleurs une partie de l'intérêt de notre étude. L'interface de tels empilements peut présenter des densités de charges fixes d'interface associées à des densités de défauts d'interface qui introduisent des niveaux d'énergie dans le gap. Leurs origines peuvent être diverses [6] :

1. Désorientation cristalline, dislocations ;

2. Impuretés dues au procédé de collage (chimie, particule,...) ;
3. Alliages divers ;
4. Oxyde, amorphe ou cristallin, et d'éventuelles interfaces oxyde/semiconducteur.

A la suite des travaux présentés dans le chapitre 2, la littérature nous permet de classer les importances relatives des effets de ces défauts sur la conduction électrique de l'hétéro-interface InP-GaAs.

Avec un désaccord de mailles de 3,7%, le raccord de maille cristalline de l'InP et du GaAs n'est possible qu'avec la génération de dislocations. Si une désorientation de rotation dans le plan de collage (ou *twist*) s'ajoute, de nouvelles tensions peuvent augmenter la densité de défauts cristallins à hauteur de 10^5 – 10^7 cm⁻² [7]. Des inclusions et cavités sont également des conséquences de ce phénomène [8]. Toutefois, l'étude d'Okuno et al. a montré que l'on minimise la dégradation du comportement électrique pour les orientations (001)InP/(001)GaAs [9] que nous utilisons dans cette étude.

Un procédé de collage maîtrisé (efficace pour desoxyder et passiver les surfaces) ne doit pas engendrer de défauts pénalisants au niveau électrique. Pareillement, la présence d'alliages n'est pas vérifiée. Tout au plus on peut se référer à l'hypothèse d'étude de Xie et al. sur l'existence d'alliages ternaires (InGaAs), voir quaternaires (InGaAsP), à l'interface mais sans validation expérimentale [10]. Cette hypothèse permettrait de minimiser l'effet du désaccord de maille cristalline entre l'InP et le GaAs.

Comme nous l'avons introduit dans la deuxième partie du chapitre 2, le dernier point rassemble un grand nombre d'études et est fortement lié au budget thermique appliqué et à la reconstruction à l'interface de collage. Certaines études affirment que ce paramètre permet de décomposer et évacuer l'oxyde [11], [12]. En réalité, des nano-inclusions riches en contaminants et oxydes résiduels sont bien souvent présentes même après recuit [13], [14]. Nous constaterons dans le chapitre 4 que cela peut être lié à l'InP (In₂O₃, InPO₄) [15] ou au GaAs (Ga₂O₃) [16], [17]. Tout dépend de la capacité de décomposition et de diffusion des III-V, avec notamment celle de l'InP (sous forme P_{2(g)} et In_(s)) qui semble être un des mécanismes majeurs [18]–[22].

Cet aspect constitue le cœur de la thèse : établir un modèle qui relie la qualité de l'interface à la forme de la barrière et prédit le comportement électrique résultant.

1.3.2 Caractérisation électrique de l'hétérojonction

La caractérisation du comportement électrique de cette interface de collage dans un empilement de matériaux massifs est complexe. Comme présenté dans le schéma électrique équivalent, la mesure vise d'abord à en quantifier le caractère ohmique ou Schottky et la résistance ajoutée (cf. figure 3.1). Nous pouvons d'ailleurs reprendre cette figure pour l'enrichir et détailler le comportement électronique du collage en s'appuyant sur le diagramme de bande de la figure 3.2. Notre caractéristique mesurée correspond à celle d'un courant proportionnel à $\exp(qV/nkT)$ et se juge par rapport à la hauteur de barrière Φ_b qui peut être plus ou moins

importante selon la densité de défauts/charges à l'interface. En référence à la figure 3.3, nous pouvons définir 2 zones d'intérêt :

- A « forte » polarisation, quand $1V \geq V \geq \phi_b$ et $-1V \leq V \leq \phi_b$, les porteurs transitent au-dessus de la jonction et l'excès de tension $V - \phi_b$ est absorbé par la résistance série. Autrement dit le courant est limité par les résistances des régions neutre : le régime devient ohmique avec $J = 1/R_s (V - \phi_b)$ où R_s est la résistance série.
- A « faible » polarisation, quand $|V| < \phi_b$ la variation du potentiel est localisée dans la zone de charge d'espace et le courant suit un comportement exponentiel.

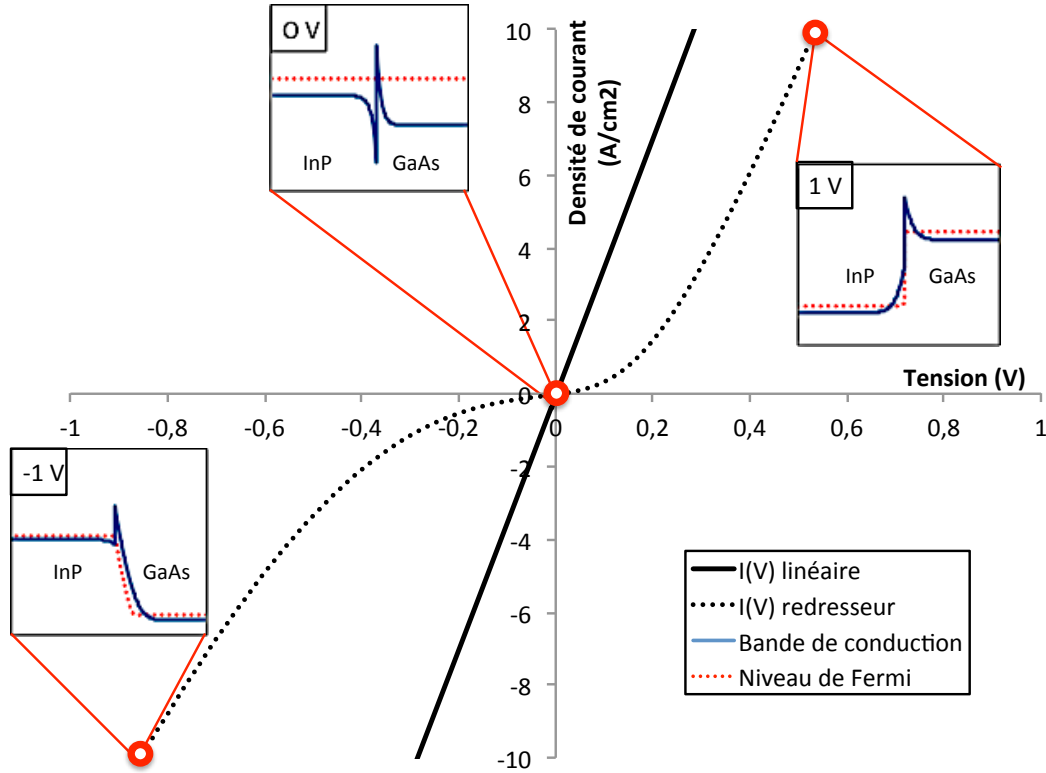


Fig. 3.3 – Schémas de principe du comportement électrique (IV) et électronique associé (diagramme de bande) pour un collage GaAs/InP en fonction de la qualité de l'interface et la tension appliquée

La conduction à faible polarisation est influencée directement par la qualité électrique de l'interface (i.e. de la dimension de la barrière) et doit donc être exploitée pour extraire la résistance d'interface. L'information est ensuite ramenée à une résistance surfacique en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (surface active lors de la mesure électrique) en connaissant les dimensions caractéristiques :

$$R_{int} = \rho_{int} \cdot L = \left(\frac{\partial V}{\partial J} \right)_{V=0} \quad (\text{eq. 3.2})$$

avec L l'épaisseur de la couche d'interface, et ρ_{int} la résistivité de l'interface en $\Omega \cdot \text{cm}$

1.4 Résumé et stratégie d'étude

Cette première partie introductive fait le lien entre l'état de l'art dans le domaine de la caractérisation électrique d'hétéro-interface et notre application avec le collage GaAs/InP. Pour cela, nous avons fixé le critère d'analyse de l'interface de collage qui nous servira de référence dans l'étude. Il s'agit de la mesure aux faibles tensions dont l'optimisation permet de comprendre le comportement du collage et d'en améliorer les performances. Nous avons ainsi pu relier défauts d'interface, forme de la barrière électronique et comportement $I(V)$. A ce titre, la simulation numérique est un outil capital et peu exploité pour atteindre notre objectif. Nous avons choisi d'utiliser l'outil TCAD (pour *technology computer aided design*) ATLAS de l'entreprise SILVACO qui a l'avantage de prendre en compte tous les mécanismes nécessaires à l'étude ainsi que les bibliothèques des paramètres usuels [23]. Mais afin d'améliorer la capacité de prédiction de la modélisation électrique du collage, nous suivons, dans la suite de l'étude, une démarche en trois étapes :

1. Elaboration des motifs de test (véhicules de tests et contacts) afin de réaliser la mesure électrique précise de l'interface ;
2. Réalisation de variantes de collages permettant de décorrélérer les influences intrinsèques des matériaux (comme le dopage) et celles provenant de l'état de reconstruction de l'hétéro-interface ;
3. Améliorer le modèle 2D pour tenir compte de la structure morphologique de l'interface selon le procédé de collage utilisé.

2 Contacts électriques

2.1 Interface métal/semiconducteur idéale

Quand un métal est mis en contact avec un semiconducteur de type n, les niveaux de Fermi s'alignent et les électrons diffusent du semiconducteur vers le métal provoquant une dissymétrie de densité électronique entre les deux matériaux. Celle-ci est associée à une charge d'espace négative côté métal et positive côté semiconducteur et un champ électrique se forme. Dans le cas idéal, la barrière Schottky résultante correspond à la courbure de bande du côté du semiconducteur dont la hauteur théorique Φ_b s'exprime comme la différence entre le travail de sortie Φ_M et l'affinité électronique χ (voir figure 3.4). Elle dépend donc uniquement d'un paramètre du métal (Φ_M) et d'un paramètre du semiconducteur (χ).

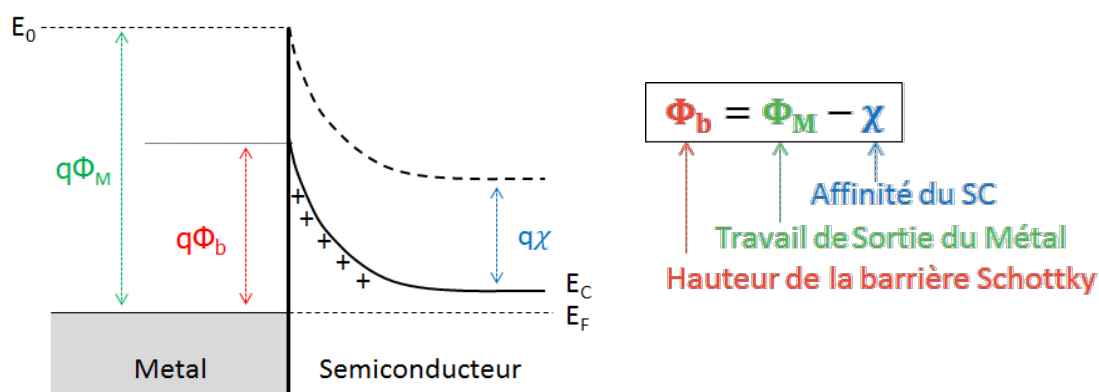


Fig. 3.4 – Diagramme simplifié d'un contact métal/semiconducteur (M/SC) défini par une hauteur de barrière Schottky (Φ_b)

Différents régimes de conductions sont alors possibles [24] pour les porteurs disponibles à l'interface M/SC (figure 3.5) :

- A faible polarisation, l'effet tunnel ou de champ (**FE** pour *Field-effect*) où les porteurs transitent à travers la barrière Schottky ;
- A polarisation intermédiaire, l'effet tunnel assisté par émission thermoélectronique (**TFE** ou *Thermionic Field Effect*) où les porteurs sont assistés thermiquement pour passer par la barrière par effet tunnel ;
- A polarisation importante, une émission thermo-électronique pure (**TE** pour *Thermionic*) où seuls les porteurs avec suffisamment d'énergie transitent par-dessus la barrière.

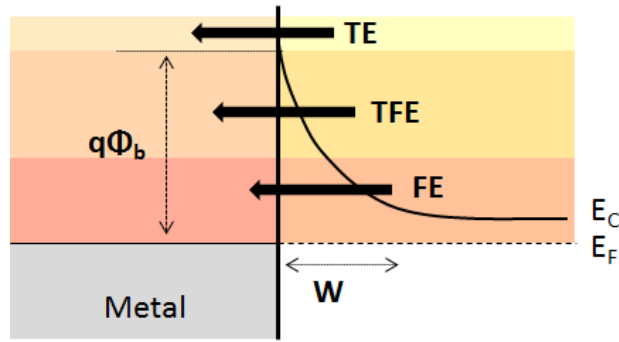


Fig. 3.5 – Diagramme de bandes simplifié d'un contact métal/semiconducteur défini par une hauteur de barrière Schottky (Φ_b), une largeur de zone de charge d'espace (W) et les trois régimes de courant envisageables

Pour élaborer un bon contact, il faut alors soit affiner la barrière (diminuer l'épaisseur W) pour augmenter la proportion de courant par effet tunnel, soit l'abaisser (diminuer la hauteur Φ_b) pour augmenter l'émission thermoélectronique. Dans ce cadre, cela revient soit à changer la nature du métal, soit à augmenter le dopage du semiconducteur de type N pour faire remonter le niveau de Fermi dans la bande de conduction.

2.2 Motivation

2.2.1 Le contact métallique sur les matériaux III-V

Partant de la vision parfaite d'une interface métal/semiconducteur présentée dans la partie 3.1, nous pouvons prévoir qu'une amélioration simple du contact (i.e. diminution des dimensions de la barrière) peut être obtenue simplement en utilisant le métal adapté. Pour cela, nous comparons sur la figure 3.6 la hauteur de la barrière Schottky en fonction du travail de sortie du métal dans un cas simulé numériquement d'une interface idéale sans état de surface (gamme de 4 à 6 eV, regroupant la plupart des métaux usuels) [25], [26]. L'évolution de la hauteur est, comme attendu, linéaire en fonction du travail de sortie mais l'écart est net entre la théorie et l'expérience. En fait, expérimentalement, il semble que la variation de hauteur de la barrière soit peu sensible au type de métal mis en regard. Elle reste globalement « figée » à des valeurs importantes : de l'ordre de 1,2 eV et 0,8 eV, respectivement pour l'InP et le GaAs. L'origine de ce décalage correspond à la présence d'états d'interface qui « ancrent » le niveau de Fermi à un niveau artificiellement élevé à la jonction [27]. Ce sont ces états qui influencent au premier ordre la qualité du contact et qui empêchent donc son optimisation uniquement par changement de métal.

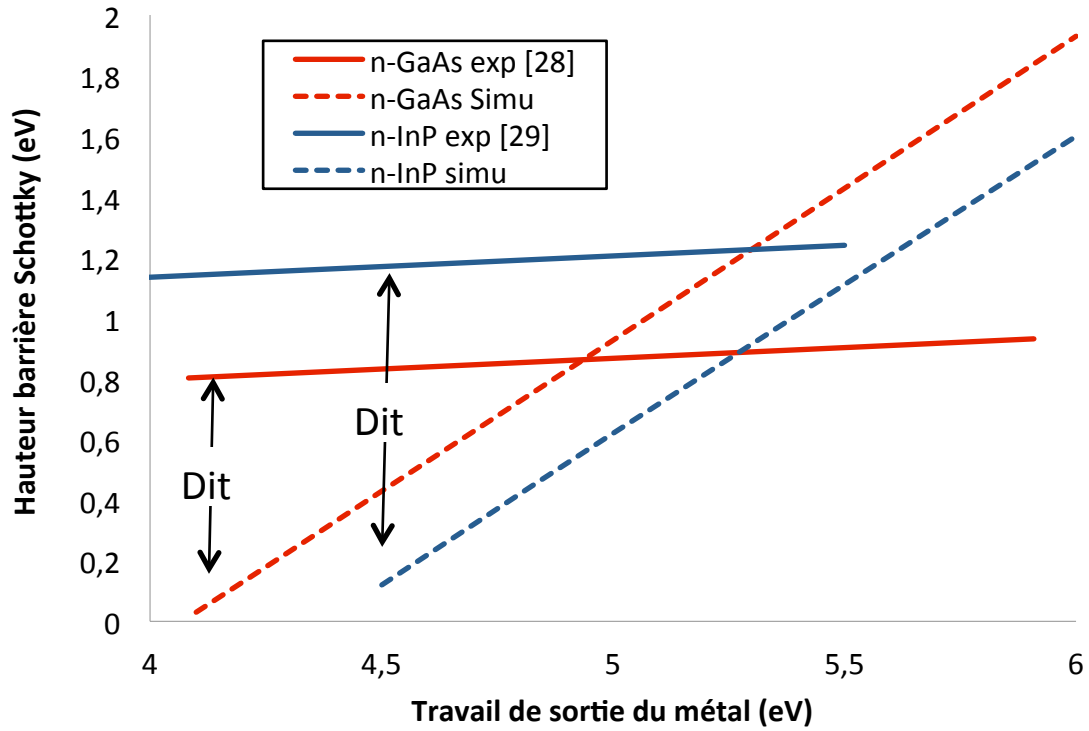


Fig. 3.6 – Evolutions simulées et expérimentales de la hauteur de la barrière du contact métal/semiconducteur en fonction du travail de sortie du métal pour le GaAs et l'InP

2.2.2 États d'interface

La distribution de ces états dans le gap peut être symbolisée par un niveau d'énergie Φ_0 [28]. Si le niveau est supérieur au niveau de Fermi, une charge positive est induite ce qui amincit la zone de charge d'espace, i.e. la barrière. La charge positive ajoutée contrebalance en partie la charge négative du côté du métal puis diminue le décalage de bande et donc la hauteur de la barrière. Par réciprocity, si $\Phi_0 < E_F$, une charge négative provoque une augmentation de la barrière Schottky (hauteur et largeur). L'ajout de ces états de surface et de la charge qui en résulte, fixe donc le niveau de Fermi à la jonction rendant la barrière finalement indépendant de la métallisation. Ce phénomène est cité en référence dans la littérature comme *Fermi-level pinning* [29].

L'origine de ces états n'est pas claire : certains sont de nature « intrinsèque », présent à la surface sur matériaux avant la métallisation (imperfections comme des liaisons pendantes, réorganisation de surface, etc.), d'autres de nature « extrinsèque », induit par les atomes métalliques [30]. Les premiers types d'états correspondent à des densités de surface importantes, de l'ordre de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ pour le GaAs [31] et l'InP [32]. Mais cette valeur a tendance à fortement diminuer après un nettoyage approprié. Les deuxièmes natures d'états peuvent intervenir lors de la rupture locale de la périodicité cristalline due aux nouvelles liaisons induites par les atomes déposés : par adsorption soit d'oxygène pour former un oxyde, soit d'atomes métalliques [26], [33], [34]. C'est comparable à l'apport d'une énergie de formation du matériau III-V qui provoque une modification locale de la stoechiométrie et la formation de défauts (figure

3.7 (b)). Typiquement, dans le cas de l'arseniure de gallium, l'atome étranger a tendance à se lier avec un atome d'arsenic où 2 liaisons pendantes sont associées (aucune pour le gallium). D'une manière générale, les états donneurs, à 0,5 eV et 1,2 eV, sont associés à un déficit d'élément III (Ga et In), respectivement pour le GaAs et l'InP (figure 3.7 (a)). Les états accepteurs sont eux situés à 0,75 eV pour le GaAs et 0,9 eV pour l'InP, associés à un défaut d'élément V (As et P).

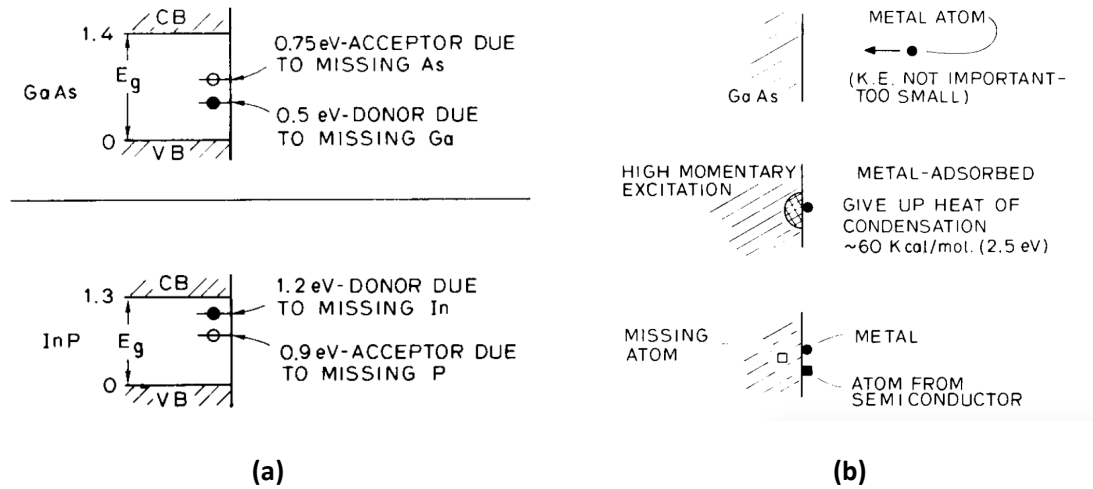


Fig. 3.7 – Visions schématiques (a) des états de surfaces possibles par perturbation de la surface après dépôt métallique ou génération d'un oxyde pour l'InP et le GaAs et (b) mécanisme de création d'un défaut sur GaAs [26]

2.2.3 Couche ISL

Poursuivons le raisonnement et imaginons maintenant que nous puissions jouer sur le dopage du semiconducteur pour affiner la barrière et donc diminuer la résistance au passage des porteurs. L'étude de Masanori a établi par calcul un parallèle direct entre dopage, hauteur de la barrière et résistance du contact (figure 3.8) [25]. Pour une hauteur de barrière typique des contacts M/GaAs (de l'ordre de 0,8 eV) et un niveau de dopage autour de 10^{18} cm^{-3} la résistance de contact envisagée est d'environ $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, très loin des $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ souhaitables. Pour atteindre ce point, et en conservant la même hauteur de barrière, il faudrait un dopage de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} inatteignable pour les niveaux de solubilité des substrats d'arsenic de gallium [2].

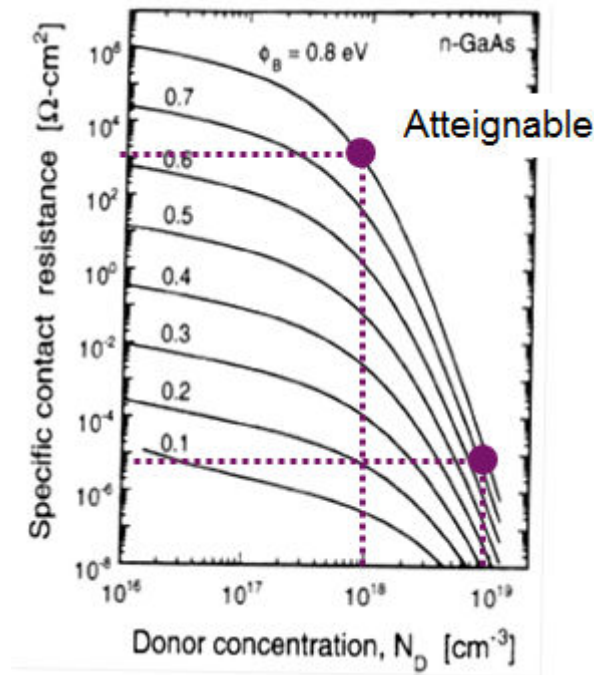


Fig. 3.8 – Résistance de contact spécifique (ρ_c) du n-GaAs calculée en fonction de la hauteur de barrière schottky (Φ_b) et de la concentration de dopant (N_D) (diagramme original tiré de [25])

Sans possibilité d'obtenir un bon contact avec une variation du dopage où en jouant directement sur l'affinité électronique du métal, nous devons donc envisager une autre voie. Nous devons créer une couche intermédiaire (ou ISL pour *intermediate semiconductor layer*) soit par épitaxie, soit par enchainement de divers dépôts de films et de recuits. Pour des raisons évidentes de simplicité et de coût, nous allons ici détailler la deuxième option. Le principe consiste à former un alliage après fusion d'un empilement métallique déposé avec la surface du semiconducteur, qui lui-même présente une hauteur de barrière moins importante (figure 3.9 (a)), ou un sur dopage, affinant la barrière (figure 3.9 (b)).

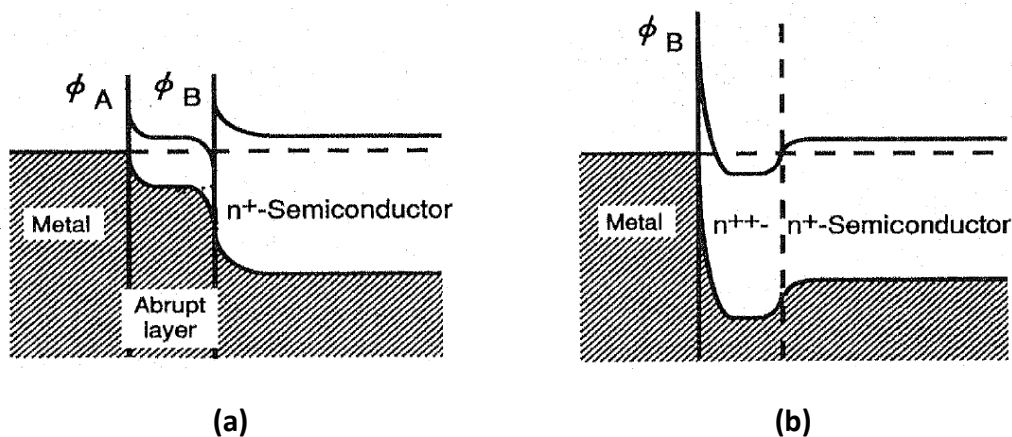


Fig. 3.9 – Diagrammes de bandes schématiques d'une interface metal/semiconducteur avec une couche intermédiaire avec (a) une faible hauteur énergétique et (b) une fine épaisseur [25]

Le choix du métal, de la métallurgie, et donc du recuit, qui en découle sont donc critiques et constituent l'intérêt du prochain paragraphe. Par la suite, le dernier aspect thermique sera

qualifié par la notion de recuit rapide, allant de quelques secondes à quelques minutes et nommé RTA pour *Rapid Thermal Annealing*.

2.3 Principe d'extraction de la résistance de contact Métal/Semiconducteur

2.3.1 TLM

Pour déterminer finement la qualité de nos empilements nous utilisons la méthode par transmission de lignes de courant ou, plus communément TLM (pour *transmission line current*) [29]. Son principe repose sur la définition de plots métalliques de dimensions identiques sur le substrat semiconducteur mais alignés et éloignés à des distances graduelles (figure 3.10). Entre deux plots proches, une mesure $I(V)$ permet d'extraire la résistance totale qui s'exprime comme suivant :

$$R_{Total} = R_{pointes} + R_{C1} + R_{Sh} + R_{C2} \quad (eq. 3.3)$$

avec $R_{pointes}$ la résistance d'accès due aux pointes, R_{C1} et R_{C2} les résistances de contacts respectives M/SC et SC/M et R_{Sh} la résistance de la couche.

La résistance totale est donc fonction de l'écartement des plots sachant que, moyennant certaines approximations, nous pouvons linéariser cette expression pour extraire analytiquement la valeur de la résistance du contact. Cela revient à simplifier des fonctions de Bessel induites dans l'équation précédente avec les règles de dessin suivantes :

$$L \gg 4L_T \text{ \& } L \gg d \quad (eq. 3.4)$$

où L , L_T et d sont des paramètres géométrique de la structure, respectivement largeur du plot, largeur sur laquelle la majorité du courant passe et distance d entre les plots (cf. figure 3.11).

Plus précisément, on pose alors :

- $R_{pointes} \approx 0$ avec une mesure 4 pointes ;
- $R_{Sh} = \rho_{substrat}/t$ la résistance de la couche $\rho_{substrat}$ d'épaisseur t ;
- $R_{C1} = R_{C2} = R_C$ la résistance du contact (ordonnée à l'origine).

L'expression de l'équation 3.3 devient alors :

$$R_{Total} = \frac{R_{Sh}d}{Z} + 2R_C \approx \frac{R_{Sh}}{Z}(d + 2L_T) \quad (eq. 3.5)$$

où Z est la longueur du plot (cf. figure 3.11).

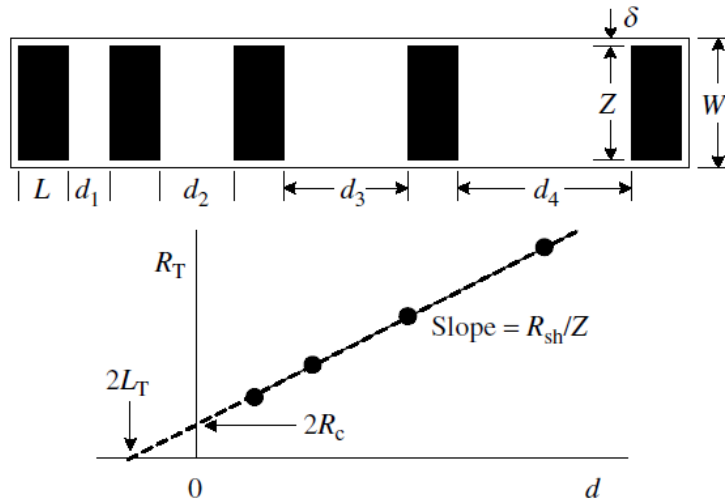


Fig. 3.10 – Revue schématique du principe de la mesure TLM avec mesure des résistances entre des plots métalliques dont la distance varie et extraction de la résistance totale. On nomme L la largeur d'un plot, Z sa longueur, d_i l'écartement entre deux plots, W la longueur du mésa, δ l'écartement entre plot et mésa, R_{sh} la résistance de la couche, R_c la résistance de contact et L_T la largeur utile où la majorité du courant passe [29]

L'équation 3.5 correspond à celle d'une droite et permet de retrouver R_c de manière commode. Toutefois, dans cette configuration, des limitations apparaissent rapidement. En figure 3.11, nous avons représenté la vue de haut et en coupe de 2 configurations avec métallisation et lignes de courant sur le substrat semiconducteur directement et sur le semiconducteur en mésa fin. Pour réaliser une mesure propre, les lignes de courant doivent être confinées afin de minimiser le chemin entre 2 plots, et donc maximiser l'influence de l'écartement. Si les lignes diffusent trop largement sur les côtés et dans le substrat (phénomène de *current crowding*), le chemin parcouru augmente l'erreur sur la détermination de R_c . Nous devons confiner les lignes en déposant les plots métalliques sur une couche fine, elle-même sur un matériau plus isolant (i.e. dont la résistivité est plus importante).

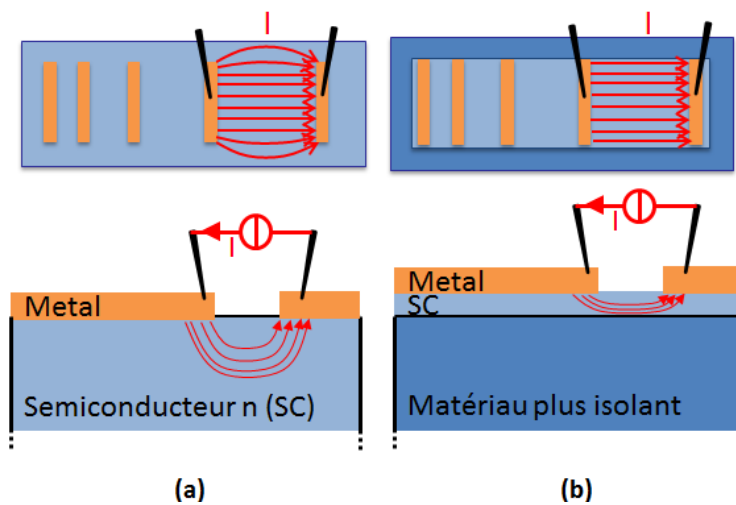


Fig. 3.11 – Vue du haut et en coupe des géométries et lignes de courant pour des motifs TLM définis (a) sans mésa et (b) avec mésa sur isolant

2.3.2 c-TLM

En plus d'ajouter de l'erreur dans l'extraction, cette méthode TLM est complexe à mettre en œuvre. Nous lui préférons une variante avec des plots circulaires ou c-TLM (pour *circular-TLM*), présenté en figure 3.12. Le principe est identique avec une variation du paramètre dimensionnel d qui correspond à l'écartement entre le cercle (de rayon L) et le contact environnant [35]. Bien que les règles de dessin soient identiques à la précédente géométrie (prérequis de l'équation 3.4), cette alternative apporte deux avantages majeurs :

- Aucun méso nécessaire car le courant peut diffuser et être collecté directement avec le contact environnant ce qui supprime l'intérêt d'un méso sur substrat ;
- La mesure engendre moins d'erreurs sur R_c car elle n'est plus dépendante du contact environnant (dont la résistance est très faible due à sa grande surface) et est donc plus sensible à l'espacement d .

Au final, l'extraction est simple grâce à une expression linéaire pondérée par un facteur correctif C qui vient corriger les effets dus aux courbures des lignes de courant :

$$R_T = \frac{R_{sh}}{2\pi L} (d - 2L_T)C \quad (\text{eq. 3.6})$$

$$\text{avec } C = -L/d \ln(1 - d/L)$$

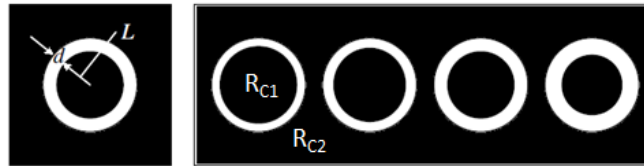


Fig. 3.12 – Géométrie et paramètres de motifs cTLM [29]

Pour l'occasion, le motif c-TLM, et ses différents anneaux concentriques, a été intégré au masque CPV1 (figure 3.13 et masque détaillé en paragraphe 3.4.2) avec deux procédés associés présentés dans le tableau 3.1. Typiquement, nous utilisons 5 anneaux concentriques de rayon extérieur fixé à 300 μm . La taille du cercle intérieur varie avec un rayon qui diminue et donc un espacement d qui augmente en prenant respectivement les valeurs de 10, 25, 35, 50 et 75 μm .

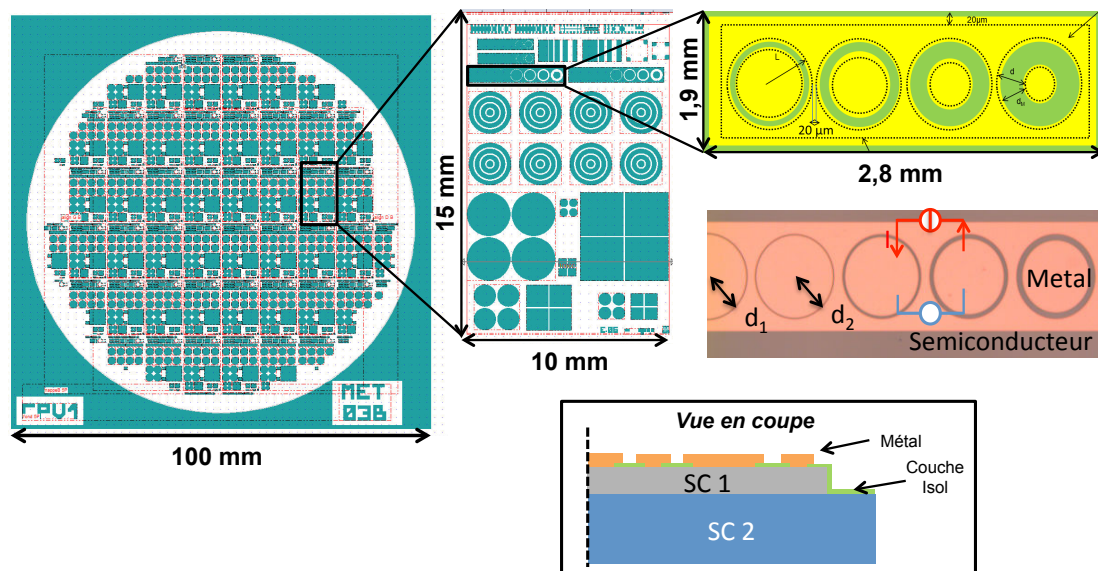


Fig. 3.13 – Niveau de masque de lithographie pour la définition de contacts c-TLM et motifs définis + vue en coupe pour l'étude du contact sur la couche SC1 et de l'interface SC1/SC2

Tableau 3.1 – Procédés de définition de contacts métalliques par technique Lift off et IBE

Etapes	Lift off	IBE
1		HCl 3,7%, 30s
2	Dépôt et patterning résine AZ1512	Pre-clean Ag+, 60s
3	Pre-clean Ag+, 60s	Dépôt métal
4	Dépôt métal	Recuit RTA
5	Lift off, Acétone	Dépôt et patterning résine AZ1512
6	Recuit RTA	Gravure IBE à 500W, 20min

2.4 Choix du type de contact

Le choix du type de contact sur III-V à partir de la littérature n'est pas aisé tant celle-ci est abondante et contradictoire. Nous avons préféré une lecture plus ciblée de certains points d'intérêt mais le lecteur curieux pourra se reporter aux références [25], [36], [37]. Nous illustrons également ce paragraphe avec quelques données expérimentales. En effet, idéalement nous devons choisir un empilement métallique qui convient aux deux semiconducteurs de cette étude. Il doit être de bonne facture car nos niveaux de dopage sont plus faibles que ceux de la littérature (gamme de 10^{18} à environ $6.10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Deux familles de contacts se distinguent nettement : les contacts Ti/SC (avec le tri-couche Ti/Pt/Au) et les contacts Ni/SC (avec le Ni/Ge/Au et le Ni/Ge/Au/Ni/Au) dont les résistances de contact obtenues après des traitements thermiques adaptés sont tracées en fonction du dopage (figure 3.14).

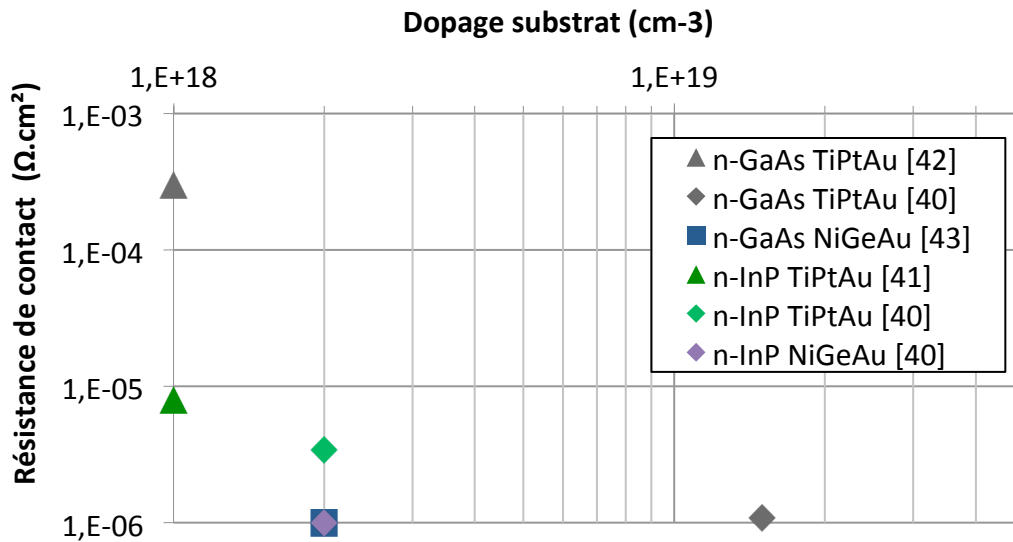


Fig. 3.14 – Résistance de contacts métal/semiconducteur en fonction du niveau de dopage, du semiconducteur et de l'empilement métallique

Le Ti/Pt/Au présente des performances variables. Sur InP, le contact Ti (50nm) / Pt (75nm) / Au (500nm) recuit à 450°C pendant 30s présente une résistance surfacique de contact toujours à $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour un dopage entre 1 et $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ avec notamment la génération d'une couche In_xTi_y apparemment utile pour atteindre cette performance [38]. Nos essais, avec le contact Ti (50 nm) / Pt (50 nm) / Au (150 nm) recuit à 400°C pendant 120s donnent un résultat de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Dans le cas du GaAs, et au dessus de 10^{19} cm^{-3} de dopage, la résistance est évidemment basse, de l'ordre $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, pour des températures de recuit généralement entre 350°C et 450°C [38]. Mais pour un dopage 10^{18} cm^{-3} , les travaux de Zhou et al. montrent un optimum à $5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour un recuit à 750°C [39]. Cette analyse est partagée par Baca et al. qui préconisent un recuit compris entre 600°C et 700°C pour la formation d'alliage TiAs, apparemment favorable pour obtenir un bon comportement ohmique [37]. Par contre, notre tri-couche (mêmes paramètres que pour l'InP), présente un comportement dégradé autour de $10^1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, incompatible avec nos spécifications. La configuration Ti/Pt/Au ne semble pas être adaptée à ce III-V et demanderait une étude dédiée pour comprendre cette valeur et l'améliorer.

Le constat est plus net pour les contacts à base de Ge, le contact Ni/Ge/Au offrant ainsi des performances avantageuses (autour de $10^{-6} \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) dès $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ de dopage pour le GaAs [40] et l'InP [37]. Il semble que le nickel soit intéressant pour ses propriétés d'adhésion, le germanium pour surdoper la surface du III-V et l'or pour améliorer le contact de la pointe et la métallurgie de l'empilement [25]. Nous allons développer l'intérêt de ce contact dans la partie 2.5.

2.5 Caractérisation électrique de contacts Ge

2.5.1 Protocole expérimental

Nous présentons ici les résultats croisés pour 2 types de contacts à base de germanium sur InP et sur GaAs. Le Ni/Ge/Au cité dans la littérature est ainsi présenté avec le Ni/Ge/Au/Ni/Au, l'empilement historiquement utilisé par le département d'optoélectronique du CEA-LETI et par le III-V lab. Dans tous les cas, les contacts sont définis comme sur le tableau 3.2 avec une étape de dépôt réalisée par évaporation sur une machine PLASSYS avec une vitesse de 1 Å/s, pour assurer la meilleure qualité morphologique des couches. Le tableau 3.2 détaille les autres paramètres critiques des contacts, identiques et volontairement fixés sur GaAs et sur InP (épaisseur et recuit notamment). Nous avons également trouvé que, comme recommandé dans la littérature, une préparation chimique des surfaces (HCl dilué) et une légère abrasion in-situ avant dépôt (canon d'ions argon) améliore sensiblement les résultats obtenus.

Tableau 3.2 – Détails pour procédés de contacts Ni/Ge/Au et Ni/Ge/Au/Ni/Au sur GaAs et InP

Contacts	Nettoyage avant dépôt	Epaisseurs (nm)	Recuit RTA (°C/s)
Ni/Ge/Au/Ni/Au	HCl 10%/30s et	10/10/20/5/200	380°/80s
Ni/Ge/Au	Ar ⁺ 250V/60s	5/20/200	395°/90s

2.5.2 Résultats électriques

Par mesure TLM, nous avons extrait les résultats de résistance de contact présentés dans le tableau 3.3. Les dopages des substrats sur lesquelles les analyses sont faites sont respectivement de 2 à $3,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et de 2,6 à $5,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le GaAs et l'InP respectivement. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature et s'élevent, au maximum, à $4,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le penta couche Ni/Ge/Au/Ni/Au sur GaAs. Cet empilement est meilleur avec la tri-couche Ni/Ge/Au en atteignant $8 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Sur InP les résultats sont très similaires, entre 6 et $9 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$, selon que l'on passe du tri-couche à la penta-couche. Ces valeurs de résistances de contacts sont légèrement supérieures à l'état de l'art peut être à cause de la différence de préparation de surface ou aux paramètres du contact (épaisseurs et recuit thermique). Jones et al. préconise par exemple un recuit de 400°C pendant 15s pour une tri-couche d'épaisseur 5nm (Ni) / 20nm (Ge) / 580nm (Au). Cela demanderait à être optimisé pour chaque semiconducteur. Elles sont toutefois satisfaisantes et permettent d'envisager l'étude sereinement au regard des spécifications que nous avons établies.

Tableau 3.3 – Résistances de contacts Ni/Ge/Au et Ni/Ge/Au/Ni/Au sur GaAs et InP

Contacts	GaAs		InP	
	Dopage (cm^{-3})	Résistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Dopage (cm^{-3})	Résistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Ni/Ge/Au/Ni/Au	$2 \cdot 10^{18}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6-5,7 \cdot 10^{18}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Ni/Ge/Au	$4 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{-6}$		$6 \cdot 10^{-5}$

2.6 Compréhensions des contacts Ge

2.6.1 Métallurgie des contacts

Dans cette partie, nous nous concentrons sur le rôle des éléments des couches actives Ni/Ge/Au, sachant que, dans le cas de la penta couche, la couche superficielle d'au sert pour le contact avec les pointes et le Ni en dessous fait office de barrière de diffusion à cette couche d'or. Si nous revenons au principe de l'ISL, deux voies sont alors possibles :

1. La formation d'un alliage intermétallique avec Ni pour diminuer la hauteur de barrière schottky et augmenter le courant thermo-électronique (précipités NiGe et Ni₂P sur la figure 3.15 (a)) ;
2. Le surdopage n+ du III-V en surface avec le Ge pour diminuer l'épaisseur de la barrière schottky et augmenter le courant par effet tunnel (précipité NiAs(Ge) sur la figure 3.15 (b)).

Détaillons le premier aspect. De nombreux alliages métalliques peuvent être générés lors de l'étape de recuit. Le principe du contact repose d'abord sur la formation d'un eutectique Au_{0.88}Ge_{0.12} qui fond à 360°C [41]. Avec les bonnes proportions métalliques, nous pouvons alors activer la diffusion d'éléments à une température relativement faible (i.e. compatible avec notre procédé global). Les éléments III peuvent migrer pour former des alliages AuGa [42] et AuIn [43]. Il semble que ces éléments, même sous formes de précipités comme présentés sur la figure 3.15, soient intéressants pour améliorer la conductivité du contact [37]. En retour les éléments V, eux, auraient tendance à se lier sous forme NiAs [44], Ni₂P et Ni₃P [45] riche en Ge.

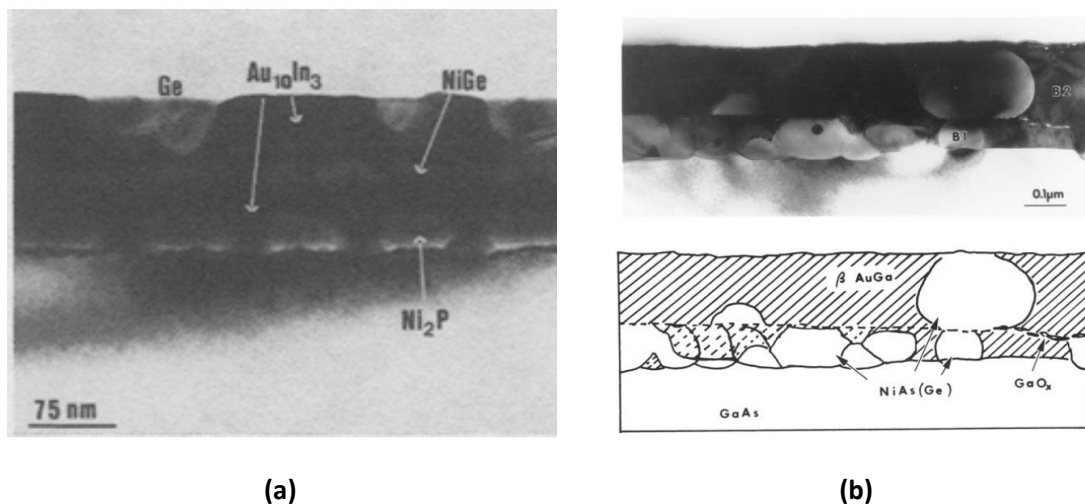


Fig. 3.15 – Images TEM de contacts Ni/Ge/Au recuit (a) sur InP à 325°C pendant 80s [46] et (b) sur GaAs à 440°C pendant 160s [25]

La formation d'AuGa et d'AuIn suppose la présence de lacunes en éléments III à la surface du substrat. Si nous ajoutons le mécanisme de diffusion du germanium, il peut y avoir surdopage du matériau III - V. Les travaux de Murakami et al. proposent un surdopage de germanium

intéressant avec des proportions de 40 nm de Ni pour 100 de Ge [25]. Pour un recuit typique entre 350°C et 550°C, des alliages de Ni_2Ge et NiGe [47] se formeraient alors aussi préférentiellement. Les clichés TEM de la figure 3.15 sont révélateurs. Le nickel, s'il joue un rôle important pour améliorer l'accroche métallique et diminuer la rugosité, est aussi acteur dans la formation d'éléments binaires pour des températures en dessous de 450°C (notamment le Ni_3Ge et $\text{NiAs}(\text{Ge})$) [25].

2.6.2 Mesures SIMS

Les observations expérimentales dans la littérature sont essentiellement des coupes TEM et des profils AES ou SIMS. Nous avons réalisé des mesures SIMS sur nos 4 types de contacts après recuit RTA (figure 3.16). Même si la caractérisation n'est pas quantitative, elle peut donner de précieuses informations sur la morphologie des contacts obtenus. A noter, que ce soit nos mesures, ou celles présentes dans la littérature, l'abrasion de zones avec des matrices différentes (cristalline, alliage, matériaux III-V, etc.) peut influencer l'exactitude de l'analyse SIMS. Avec 200 nm d'or couvrant les différentes couches, nous supposons également que celle-ci reste intègre au moins sur les premières dizaines de nanomètres (début de l'analyse à gauche sur la figure 3.16). La matrice évolue ensuite avec la présence d'autres composés. Nous choisissons de fixer la zone d'interface métal/semiconducteur au croisement des signaux d'éléments III-V avec les pics d'éléments métalliques.

A ce niveau, nous pouvons d'abord observer un signal de germanium (courbes noires) s'étendant largement dans les matériaux III-V pour les deux types de contacts, avec un pic au niveau de la jonction. Concomitamment avec l'évolution du nickel (courbes vertes), cette distribution peut être la trace de composés Ni_xGe mais également d'un surdopage du matériau. Si le binaire NiAs est intraçable nous pouvons supposer la présence probable de Ni_2P et Ni_3P sur InP avec une ségrégation du nickel et du phosphore (courbes violettes) à l'interface. De la même manière, il est difficile d'annoncer la présence d' AuGa , contrairement au cas de l' InP où l' AuIn est signalé avec la correspondance des signaux Au (courbes rouges) et In en surface (courbes bleus).

Pour résumer, la bonne qualité électrique de nos contacts pourrait être due au dopage de germanium et globalement à la grande interdiffusion des composés métalliques (Ni, Ge et Au) dans l'empilement. Plus spécifiquement, nous pourrions citer :

- pour le GaAs, la présence de binaires Ni_xGe à l'interface ;
- pour l' InP , la présence de binaires AuIn sur une grande profondeur et Ni_xP à l'interface.

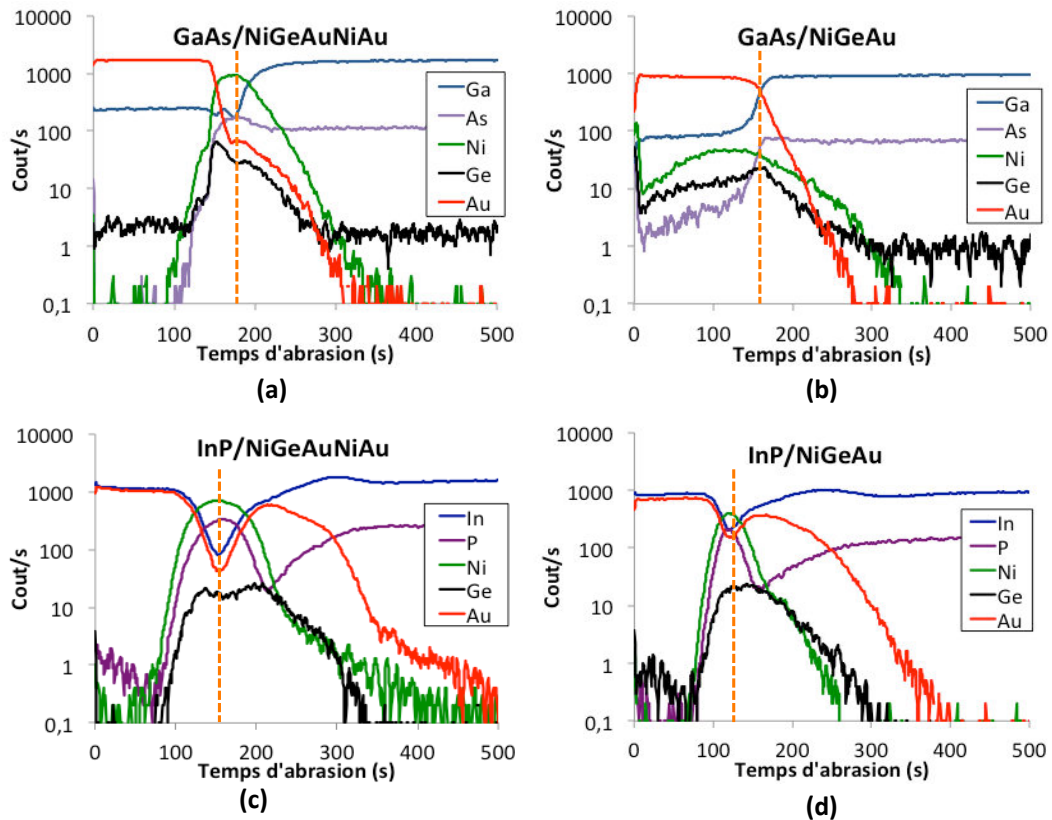


Fig. 3.16 – Analyses SIMS des surfaces de contacts metal/semiconducteur (a) Ni/Ge/Au/Ni/Au sur GaAs, (b) Ni/Ge/Au sur GaAs, (c) Ni/Ge/Au/Ni/Au sur InP et (d) Ni/Ge/Au sur InP. L'interface est indiquée par une ligne orange en pointillés

2.6.3 Autres considérations

Comparons maintenant le tri couche et le penta couche. En terme de résistances de contact (cf. tableau 3.3), les deux empilements sont proches sur l'InP. Le tri couche semble meilleur sur GaAs, mais si l'on prend en compte le dopage du substrat il peut être équivalent avec le penta couche. Morphologiquement, les mesures SIMS montrent des distributions équivalentes pour les deux contacts sur InP. Cela peut sans doute être rattaché aux résultats électriques très proches. Sur GaAs, par contre, les éléments sont plus concentrés à l'interface avec les penta couches, tandis que le dopage du substrat est deux fois moins important dans ce cas. La phase riche en germanium est également 2 fois moins importante (10 nm contre 20 nm respectivement pour le Ni/Ge/Au/Ni/Au et le Ni/Ge/Au) alors même qu'il doit être déjà préférentiellement consommé pour l'eutectique (AuGe). A ceci, s'ajoute les alliages de types Ni_xGe qui peuvent accentuer le phénomène, avec une présence deux fois plus importante du Ni dans le plus gros empilement (10 nm contre 5 nm dans le Ni/Ge/Au). Cet élément étendu sur près de 15 nm pour le Ni/Ge/Au/Ni/Au (contre 5 nm pour le Ni/Ge/Au) peut aussi potentiellement agir comme barrière de diffusion. Au final, une très faible quantité de Ge reste disponible pour le dopage. A l'inverse, sur les mesures SIMS sur tri-couche, l'évolution des phases Ni et Ge ne sont pas similaires et ce dernier signal s'étend plus dans le matériaux : nous pouvons

supposer une consommation par les alliages moins importante et donc une disponibilité majeure du Ge pour surdoper le III-V.

2.7 Synthèse

Cette partie a d'abord permis, via une étude bibliographique, de présenter la problématique du développement de contacts métalliques sur matériaux III-V. Ceux-ci ne peuvent atteindre des niveaux de dopages très élevés (10^{19} cm^{-3}) et les interfaces qu'ils génèrent ont tendance à avoir une grande concentration d'états pièges. La parade consiste donc à définir un contact intermétallique avec une étape de dépôt et de recuit pour également activer la diffusion de matériaux potentiellement dopants. La contrainte va même plus loin dans notre cas avec le souhait de définir un film métallique identique pour les deux semiconducteurs. Pour appuyer notre analyse, il a fallu définir un motif de caractérisation de résistance de contact. Notre choix s'est porté sur le motif c-TLM précis et simple à mettre en place. Grâce à cela nous avons pu sélectionner le contact Ni/Ge/Au/Ni/Au avec des couches d'épaisseurs respectives (en nm) 10/10/20/5/200 avec un recuit de 80s à 380°C. Avec une résistance de contact de $4,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ (pour le GaAs) et $9 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ (pour l'InP), à des dopages usuels autour de $2\text{-}3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, il est tout à fait adapté pour l'étude. Des analyses SIMS permettent de donner des pistes de compréhension pour son développement futur. Corrélé à des résultats de simulation (en annexe), la faible résistance de contact peut être expliquée par une hauteur de barrière plus faible qu'attendue dans la littérature et grâce à une couche de surface (sous le film métallique) particulièrement conductrice. Le passage du courant serait ainsi assisté par des zones avec intermétalliques et/ou sur dopage au germanium.

Nous avons aussi présenté le contact Ni/Ge/Au qui présente de belles perspectives de développement d'autant que sa compréhension et son optimisation sont plus simples que le penta-couche. Il conviendrait de tester ses performances à des niveaux de dopage plus bas (au moins autour de 10^{18} cm^{-3}). Le rôle du Ni et du Ge devrait être approfondi tout en étudiant leur métallurgie et leur diffusion. L'épaisseur d'or serait ajustée en conséquence. Enfin l'étude attacherait une importance significative aux budgets thermiques RTA. D'ailleurs, que ce soit sur InP ou GaAs, la stabilité thermique semble être un point critique pour ce contact [37]. Elle est suffisante pour notre étude mais demanderait à être précisée au travers d'autres types de caractérisations chimique et morphologiques.

Cette partie constitue donc une étape essentielle pour atteindre notre objectif de compréhension et d'optimisation du collage III-V. Mais elle dépasse ce cadre, car les résultats obtenus sont applicables à l'ensemble de la filière III-V et aux types d'études envisageables pour développer l'application SmartCell.

3 Véhicules de test I(V) pour la caractérisation de l'interface de collage

3.1 Etat de l'art

Pour les besoins de l'étude et la manipulation expérimentale des échantillons, les empilements étudiés sont épais. Il existe différentes méthodes pour caractériser une interface et s'affranchir de la contribution résistive parasite due aux épaisseurs des substrats.

1. Nous pouvons utiliser plusieurs échantillons en parallèle pour mesurer les contributions résistives (schéma (a) figure 3.17) [48] définies dans le 1.1. La caractérisation est réalisée sur l'empilement complet, mais aussi sur les contacts en eux même et sur les substrats uniques (avec métallisation) pour isoler les valeurs des résistance séries des substrats. Par soustractions des données issues de l'empilement complet, la résistance d'interface est obtenue. La technique est précise mais requiert la réalisation des procédés en parallèles pour plusieurs échantillons. Notons également que, sans accès direct à l'information, une étape de post traitement des données est indispensable pouvant influencer la fiabilité de la mesure avec l'ajout de variables d'extractions.
2. Une deuxième technique s'appuie sur des variantes de croissance, de gravure et de propriété des couches. Il s'agit de déposer sélectivement certain type de matériaux, puis de les graver pour isoler la région d'interface (schéma (b) figure 3.17) [21]. Dans ce cas, des couches épitaxiées, avec une couche d'arrêt, sont reportées sur un substrat massif pour former l'hétérointerface. La couche supérieure est ensuite gravée sélectivement pour former une structure méso. Ceci permet de réduire au minimum la contribution résistive due à la couche supérieure et le chemin parcouru par le courant dans la couche inférieure (limitant également la résistance série). Ce procédé, très précis, souffre d'une certaine complexité et d'un coût important avec les différentes étapes de croissance, gravure, photolithographie, etc.
3. Une alternative suppose d'utiliser une mesure de "Van Der Pauw" de type 4 pointes mais requiert une géométrie spécifique avec une fine couche conductrice sur un substrat non conducteur pour confiner les lignes de courant (schéma (c) figure 3.17) [29]. En outre, la méthode ne permet pas de savoir si le comportement électrique provient effectivement de l'interface ou également de la couche supérieure.
4. Enfin, la mesure par *spreading resistance* est un dernier outil disponible. Elle demande un procédé de fabrication par polissage de l'empilement en biseau (schéma (d) figure 3.17) [49]. La zone d'interface est approchée au plus près et elle est sondée plus précisément grâce à l'inclinaison du biseau. Mais, en fonction des cas, l'étape d'amincissement peut être complexe à mettre en place.

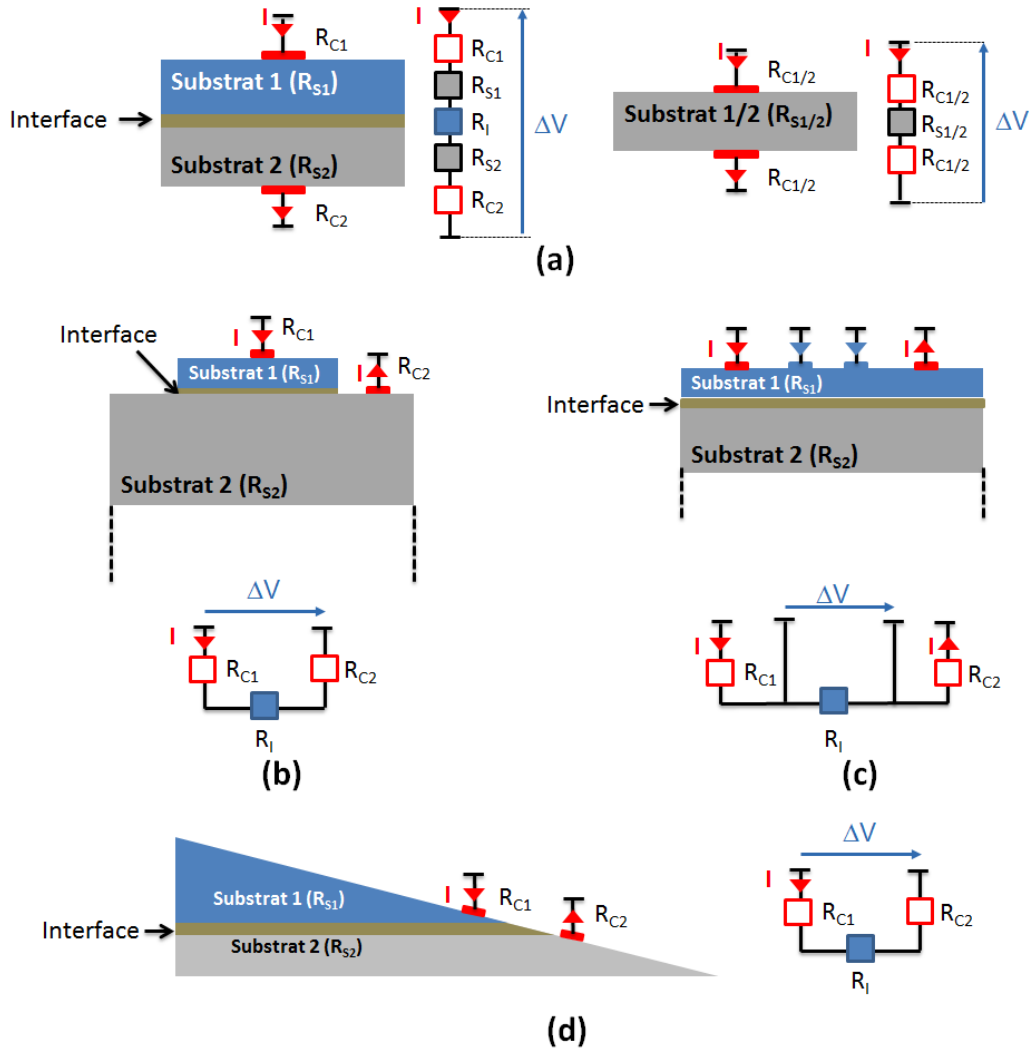


Fig. 3.17 – Véhicule de test $I(V)$ d'une interface (a) avec plaques de référence, (b) avec définition d'un mesa fin, (c) par mesure de « Van Der Pauw » et (d) par mesure spreading resistance

Si les deux dernières options ne présentent pas d'intérêt immédiat pour notre analyse, nous avons choisi de reprendre le principe des deux premières. La mesure directe de l'empilement (figure (a) 3.17) présente, dans le cas de III-V dopés, de nombreuses qualités qui justifient son choix dans de précédents travaux [10], [11]. Nous l'utiliserons moyennant certaines adaptations que nous introduisons dans la suite du chapitre. Une analyse sur méso fin comme celle obtenue par l'équipe du KTH, et dans les travaux de Horng et al. et Okuno, et al., se justifie aussi pour avoir une mesure de référence [9], [12], [21], [22]. C'est pourquoi, dans la suite, nous présenterons un dispositif dédié pour traiter ce point.

3.2 Dispositif « Traits de scie »

3.2.1 Principe

Nous présentons ici une adaptation d'un véhicule de test $I(V)$ original imaginé au CEA-LETI et permettant une mesure directe d'une interface fine au milieu d'un empilement épais [50]. Son principe est identique à celui d'un dispositif de mesure 4 pointes : des tranchées de dimensions variables, isolant la zone d'intérêt, sont définies (figure 3.18). L'une des découpes s'arrête au-dessus de l'interface (25 μm de distance) et l'autre en dessous (même distance). La largeur des traits de scie est de 120 μm , celle des 2 plots latéraux est de 200 μm et la surface du plot central est de 1000 μm^2 . Le courant traverse l'empilement parallèlement aux traits de découpe (du point 3 au 4 sur la figure 3.18), tandis que la mesure de différence de potentiel est effectuée entre les plots latéraux (entre le point 1 et 2 sur la figure 3.18). Puisqu'aucun courant ne circule dans les plots de mesure de potentiel, on accède à la différence de potentiel au plus près de l'interface de collage. Ajoutons que le motif de base présenté ici peut être répété, en un temps d'étape équivalent, pour couvrir la surface d'un échantillon de plusieurs cm et permettant d'envisager une cartographie des performances électriques du collage en fonction de la zone.

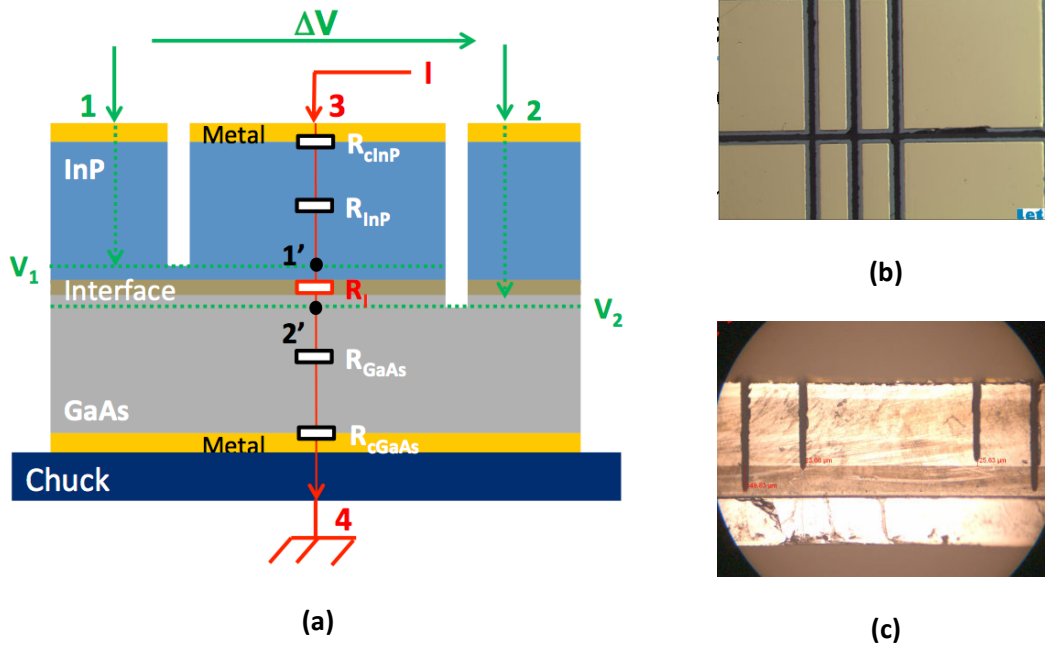


Fig. 3.18 – (a) Schéma du véhicule de test $I(V)$ avec traits de scie, puis (b) vue de dessus et en (c) coupe d'un échantillon expérimental

3.2.2 Preuve du concept

L'outil de simulation numérique est utile pour prouver l'intérêt du dispositif via un modèle 2D TCAD prenant en compte la qualité de l'interface avec une concentration de charges d'interface fixes et négatives. Ce modèle sera détaillé dans la partie 1.1.3 du chapitre 5. Le test est effectué sur deux échantillons n-GaAs/n-InP réalisés avec un procédé de collage standard

(type B du chapitre 4), nommés A et B et de dopages respectifs $4.10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)} // 1.1.10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ et $4.10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)} // 4.10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$. La charge associée est de respectivement $-6,9.10^{12}$ et $-7,7.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour A et B. La figure 3.19 représente les équipotentielles dans la structure simulée de l'échantillon A pour un courant injecté de $I=0,1 \text{ A}$ (équivalent à une densité de courant de 10 A/cm^2 dans la figure 3.20). Les lignes de potentiel quasi-parallèles valident notre principe de mesure : la prise de contact aux points 1 et 2 donne accès à la mesure directe de la différence de potentiel entre le dessus (teinte bleue) et le dessous de l'interface (teinte orange). Une courbure plus prononcée est notable dans le substrat de GaAs due à la diffusion du courant d'une zone réduite (plot central) vers toute la largeur du chuck. Ceci n'influence pas la mesure.

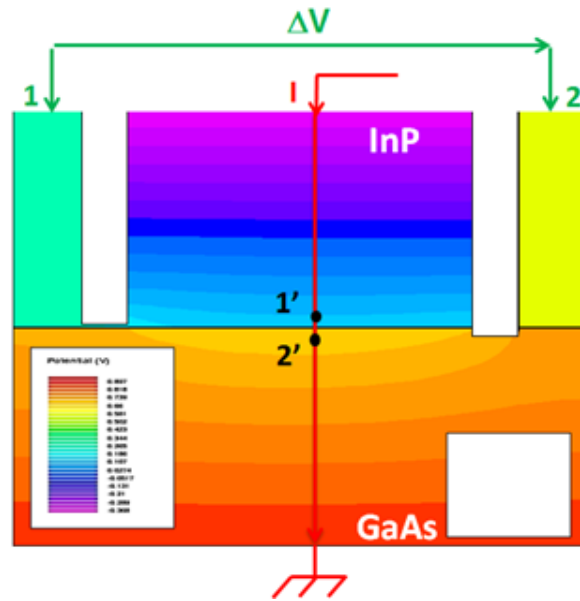


Fig. 3.19 – Représentation des équipotentielles simulées du dispositif $I(V)$ « Traits de scie » simulé pour un fonctionnement à $0,1 \text{ A}$

Pour déterminer la pertinence de la mesure du dispositifs à traits de scie, 2 types de mesures sont comparées entre elles sur la figure 3.20 : celles issues de la méthode traits de scie (dite « Traits de scie (exp) ») et celles obtenues par une technique 2 pointes standards (dite « 2 pointes (exp) ») entre les points 3 et 4 comme indiqué sur la figure 3.18. Un comportement ohmique est observé, dans chaque cas, démontrant la qualité électrique de l'hétérostructure collée. L'effet le plus résistif est mesuré pour empilement avec le plus faible dopage (échantillon A) et une mesure 2 pointes. En parallèle, le résultat de notre modèle est tracé sur la figure 3.20 pour la configuration traites de scie (dite « Traits de scie (sim) »). Nous simulons également la caractéristique pour une configuration théorique d'une mesure au plus proche de l'interface (dite « Théorie (sim) »), soit entre les points 1' et 2' de la figure 3.19. Là encore, notre modèle confirme l'intérêt du dispositif de mesure en proposant une superposition des courbes avec les données expérimentales.

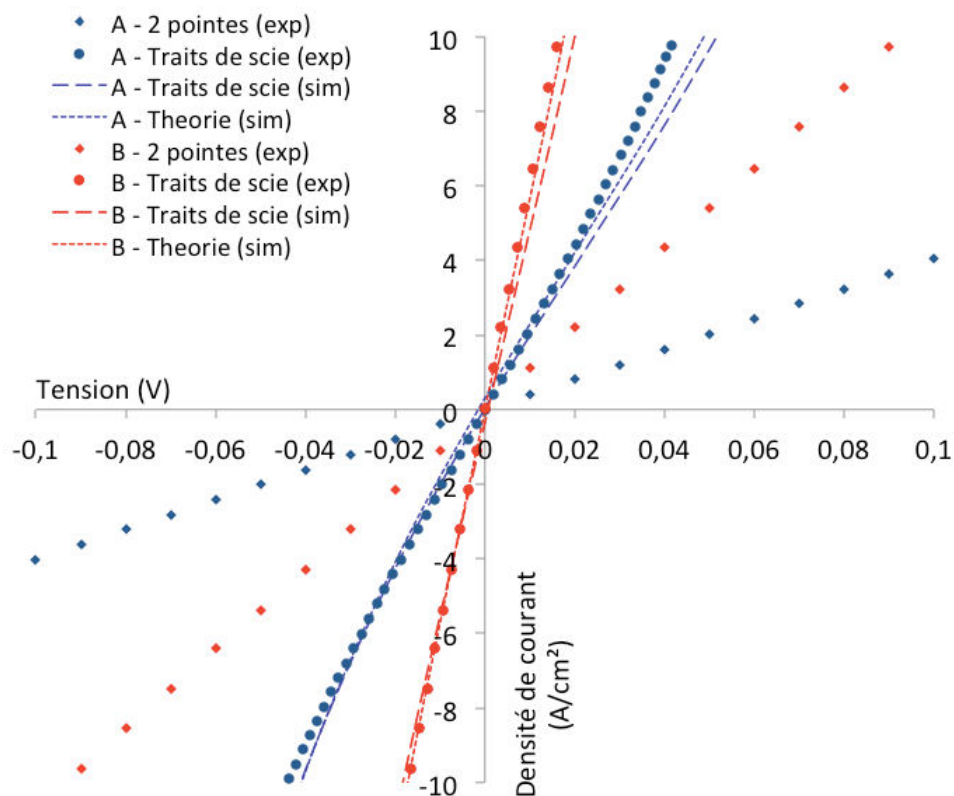


Fig. 3.20 – Mesures $I(V)$ de collages $n\text{-GaAs}/n\text{-InP}$ à deux configurations de dopage différentes (A et B), selon la technique 2 pointes et « Traits de scie » et comparé avec la simulation

Les résistances surfaciques extraites sont reportées sur le tableau 3.4 et sont de l'ordre du $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (4,3 et 1,67 respectivement pour l'échantillon A et B) dans le cas d'une mesure avec la méthode « Traits de scie » et augmentent d'un ordre de grandeur pour la méthode 2 pointes (25 et 9,3 respectivement pour l'échantillon A et B). Nous savons depuis le chapitre 2 sur la résistivité des substrats (cf. partie 1.2.3) et la précédente étude sur les contacts que les contributions apportées par ces parties sont négligeables devant la résistance d'interface visée. Notre technique est donc beaucoup plus précise que la méthode 2 pointes. Dans ce cas, elle permet de s'affranchir de la résistance d'accès due aux contacts pointe/métal et métal/chuck. De plus l'analyse est cohérente entre les deux échantillons.

Tableau 3.4 – Résistances surfaciques extraites des mesures $I(V)$ de la figure 3.24 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)

Collage	Résistance totale "Traits de scie"	Résistance totale 2-pointes
A	4,3	25
B	1,7	9,3

3.2.3 Précaution de validité

Pour l'application SmartCell, il est utilisé avec des substrats fortement dopés (à partir de 10^{18} cm^{-3}), et des contacts stabilisés, afin de déterminer la résistance d'interface aussi faible que le $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$. Dans d'autres situations nous devons discuter de la validité du principe de mesure. Celle-ci peut varier en fonction du ratio entre la résistance du substrat et la résistance d'interface que l'on souhaite pouvoir mesurer. En figure 3.21, nous présentons une vision schématique des domaines d'utilisation avec la première contribution en ordonnée (R_{substrat}) et la seconde en abscisse ($R_{\text{interface}}$). L'intersection des deux courbes noires correspond à des ordres de grandeurs équivalents entre les deux types de résistance et donc à un ratio proche de 1. Si la résistance due à l'épaisseur des substrats augmente trop, l'hypothèse des équipotentiels planes n'est pas toujours vérifiée (car le dopage faible engendre une divergence importante des lignes de courant). Notre mesure n'est pas nécessairement fautive mais d'autres développements sont à prévoir pour la valider selon la situation. Nous considérons donc que passé un seuil, le dispositif n'est pas adapté (cf. cadrans (c) et (d) de la figure 3.21). A l'inverse, pour des R_{substrat} faibles mais du même ordre de grandeur que les $R_{\text{interface}}$ (cf. cadran (a) de la figure 3.21), il s'agit du domaine de référence pour utiliser le véhicule de test. Le dernier cadran (b) permet aussi son utilisation sans problème même si elle est moins nécessaire car $R_{\text{interface}}$ à atteindre est plusieurs ordres de grandeur que la R_{substrat} qui peut donc être négligée.

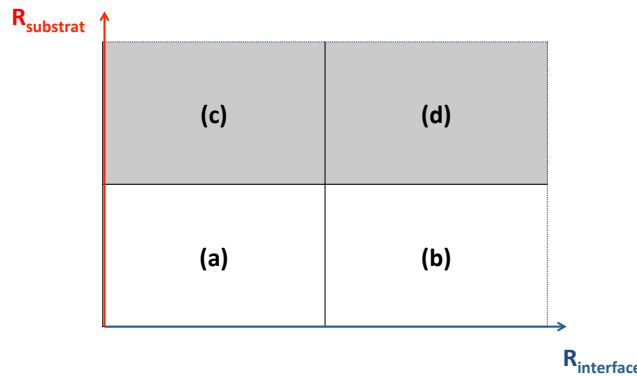


Fig. 3.21 – Domaine de validité du dispositif « Traits de scie » en fonction des résistances surfaciques issues des épaisseurs des substrats et de l'interface

3.2.4 Influence du procédé de sciage sur la précision de la mesure

Pour confirmer la validité du dispositif I(V), nous introduisons un critère quantifiant l'écart entre les valeurs de résistances de notre modèle de simulation calibré où R_{ts} correspond à la mesure « Traits de scie » (entre point 1 et 2 sur la figure 3.19) et R_{theo} la valeur « idéale » au plus près de l'interface (correspondante à une mesure de potentiel à $25 \mu\text{m}$ autour de l'interface entre 1' et 2' sur la figure 3.19). Plus cet écart est faible et plus précise est la mesure :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{|R_{theo} - R_{ts}|}{R_{theo}} \quad (\text{eq. 3.7})$$

L'accord entre la simulation et la mesure est fixé pour un critère en dessous de 10% et peut être calculé selon la géométrie du véhicule (dimension de la tranchée avec l'écart par rapport à l'interface et la largeur du trait) pour définir une gamme de fonctionnement optimale. Pour les dimensions « standards » de l'étude (cf. paragraphe précédent), nous venons de voir sur la figure précédente que le modèle électrique confirme parfaitement le principe du dispositif. L'écart quantifié est alors autour de 2% et est présent sur la figure 3.22. Au-delà, l'hypothèse de mesure est vérifiée dans toute la plage de test : le dispositif d'analyse est donc robuste. Ses critères optimaux sont obtenus quand le ratio « largeur de trait de scie » sur « écartement » est de l'ordre de 3.

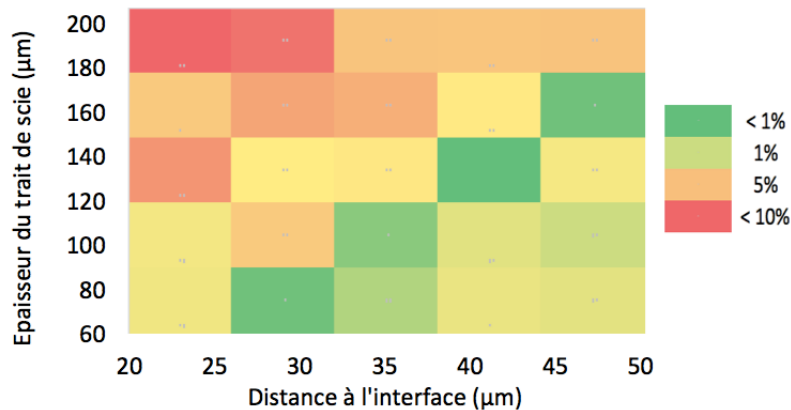


Fig. 3.22 – Vue matricielle du critère de validité du dispositif « Traits de scie » pour différentes largeurs et profondeurs des tranchées

Dans la suite de l'étude, nous prendrons la valeur de 10% (majorée) comme valeur d'incertitude de nos mesures.

3.3 Procédés de réalisation

3.3.1 Fabrication avec Lift-off

Le procédé consiste à poser les contacts métalliques et à réaliser le dispositif électrique. Le point critique revient à éviter la contamination métallique sur les côtés de l'interface qui pourrait créer un court-circuit. Pour cela l'enchaînement d'étapes schématisées en figure 3.23 est utilisé. Il s'agit d'abord de réaliser les découpes (sur une machine type DISCO). Puis on dépose les films métalliques et on retire la résine et le métal au niveau des traits de scie par un procédé de *lift-off*. Au final le métal n'est conservé que dans les régions d'intérêt, c'est à dire le haut des plots.

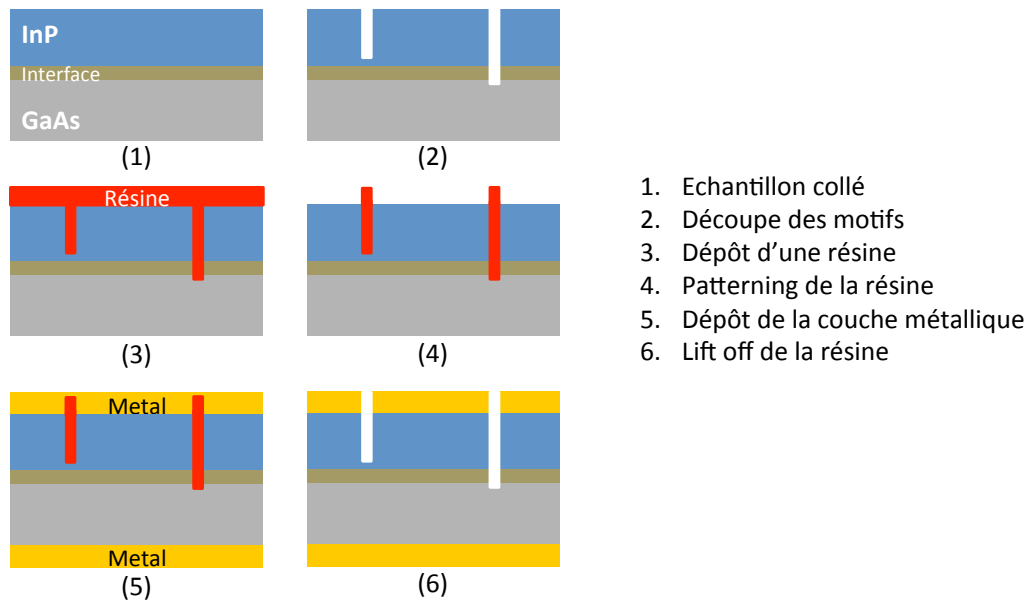


Fig. 3.23 – Etapes de réalisation du dispositif de caractérisation $I(V)$ avec « Traits de scie » et contacts métalliques définis par lift-off

3.3.2 Techniques de fabrication alternatives

Deux autres alternatives ont été testées et validées. Dans un premier cas (figure 3.24), il s'agit de déposer d'abord la couche métallique puis par dessus un masque dur (résine, oxyde, etc.) sur lequel des espaces sont libérés par lithographique et *stripping*. Nous verrons dans la prochaine partie que les couches métalliques choisies ne dépassent pas 250 nm, ce qui permet d'utiliser une résine usuelle comme masque dur (dans notre cas AZ1512 de 1,2 μm d'épaisseur). Ces espaces permettent ensuite la gravure sèche de la couche métallique par IBE et ainsi évitent d'éventuelles contaminations métalliques lors de l'étape de sciage terminant le procédé. Cette option présente un temps de cycle plus important que la précédente pour des résultats identiques.

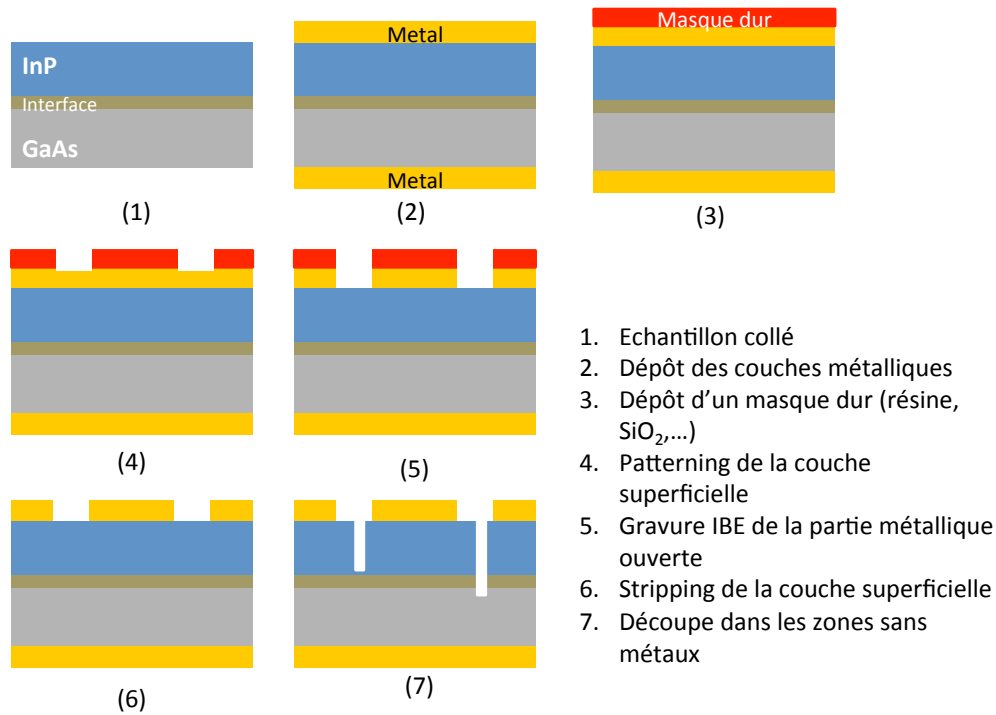


Fig. 3.24 – Etapes de réalisation du dispositif de caractérisation $I(V)$ avec « Traits de scie » avec contacts métalliques définis par gravure IBE

L'autre option, purement mécanique, consiste en une double découpe (figure 3.25). Une première découpe (100 μm de large) est réalisée après un dépôt métallique pour définir des espaces libérés de contamination métallique. Une deuxième découpe (50 μm de large) dans ces mêmes espaces permet de réaliser les motifs de caractérisation. Moins sophistiquée que les précédentes techniques, elle a l'avantage d'être réalisable très rapidement pour tester de manière plus dynamique différentes options technologiques.

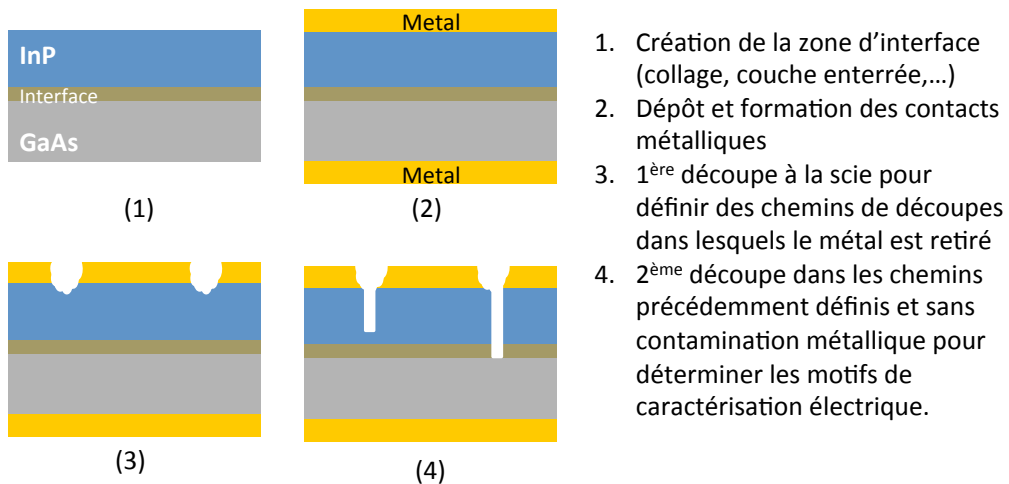
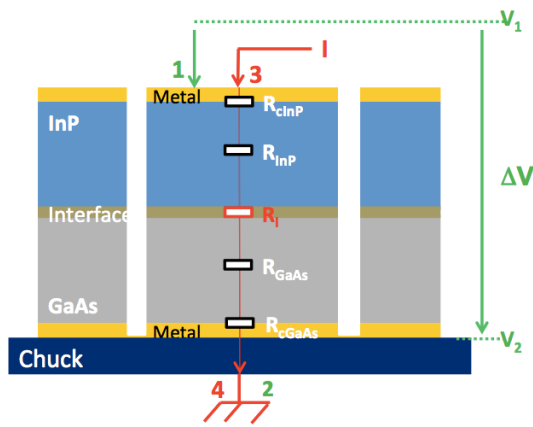


Fig. 3.25 – Etapes de réalisation du dispositif de caractérisation $I(V)$ avec « Traits de scie » avec contacts métalliques définis par double découpe

3.4 Autres dispositifs

3.4.1 Mésa épais

Pour les dopages considérés de nos matériaux, supérieurs à 10^{18} cm^{-3} , nous avons vu que la résistance série des substrats est de l'ordre de 10 à 100 $\mu\Omega.\text{cm}^2$. Pour de premières analyses de résistance d'interface autour de 100 $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$, nous pouvons envisager un dispositif plus simple, de type mésa comme indiqué sur la figure 3.26. Associé à la technique de fabrication avec double découpe (figure 3.25), il apporte une rapidité d'exécution appréciable dans certaines de nos analyses pour tester certaines options du procédé. Dans ce cas, le courant traverse la totalité de l'empilement et les mesures de potentiel sont effectuées sur les faces externes des empilements. Il est donc critique de réaliser une pseudo-mesure 4 pointes, avec 2 pointes au dessus pour minimiser l'influence du contact pointe/métal.



$$\Delta V = V_1 - V_2 = R_{Total} \cdot I_1 \quad (\text{eq. 3.8})$$

où

$$R_{TOTAL} = R_{Série} + R_{Interface} \text{ avec}$$

$$R_{série} = R_{C1} + R_{S1} + R_{C2} + R_{S2} \ll R_{int}$$

Fig. 3.26 – Schéma du véhicule de test $I(V)$ type mésa épais, avec les équations d'extraction de la résistance d'interface associées

3.4.2 Mésa fin

A contrario, nous avons pu découvrir, dans la partie 3.1 sur l'état de l'art du domaine, que le dispositif « mésa fin » est pertinent pour la précision qu'il peut apporter. Dans le cadre du projet SmartCell, nous avons pu développer la filière CPV1, présentée en figure 3.27, pour définir ce véhicule de test $I(V)$. Nous l'utilisons en configuration 4 pointes, pour nous affranchir de toutes les résistances parasites dues aux pointes. Les résistances séries sont également minimisées, avec un mésa de 300 à 400 nm d'épaisseur et une conduction dans le substrat du bas s'étendant sur quelques μm . Au final, la mesure directe permet d'obtenir la valeur la plus exacte de la résistance d'interface même avec des substrats peu dopés.

Ce motif, s'il constitue une véritable mesure de référence, n'a pas été utilisé directement pour les résultats de ce manuscrit. Son développement a néanmoins permis d'avancer sur de nombreux points qui dépassent le cadre de la thèse. Le masque de la filière CPV1 visible sur la figure 3.27 permet d'autres types de mesures comme celle des c-TLM (cf. partie 2.3.2) ou par effet Hall

(mobilité dans les couches). Des tests de caractérisations électriques paramétriques sont également possibles.

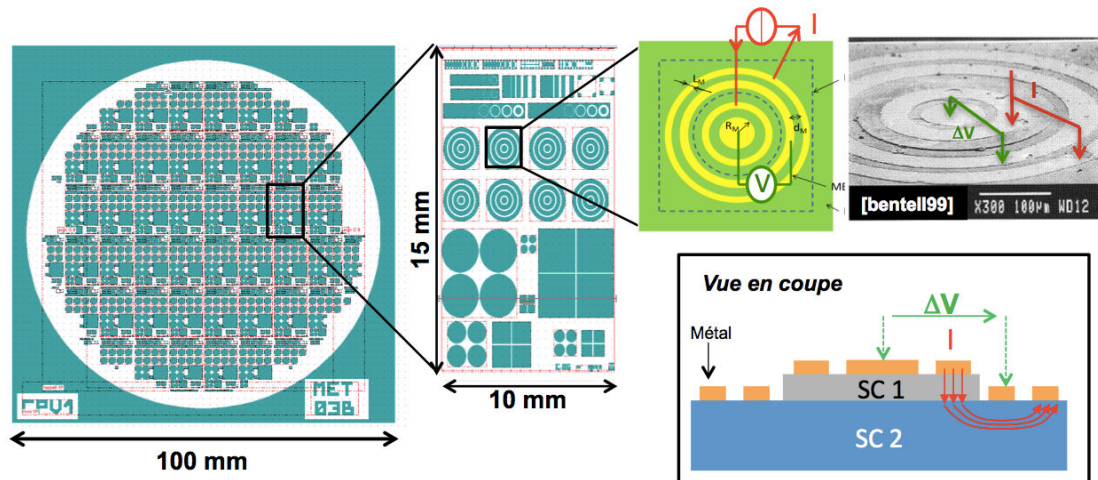


Fig. 3.27 – Filière CPV1 de définition de dispositif électrique avec méso fin + vue en coupe du véhicule de test

3.5 Bilan de l'étude et choix du motif de test

Au final, nous avons développé une gamme de véhicules capables de répondre à nos besoins pour l'étude de l'interface de collage. Ils sont également utiles pour l'analyse d'autres empilements au sein de la filière comme pour d'autres applications. Selon le degré de précision voulue, nous pouvons envisager le classement suivant :

1. Motif méso épais pour une mesure rapide mais peu précise ;
2. Motif « Traits de scie » pour affiner la précision de la mesure mais plus long à mettre en place ;
3. Motif méso fin pour une mesure très précise mais avec un procédé de réalisation long et complexe.

Nous avons adapté le procédé de fabrication des deux motifs méso pour les besoins de la filière (pour la structure fine) ou pour tester rapidement une option technologique (pour la structure épaisse). Pour nos mesures de référence sur nos empilements, le motif intermédiaire « Traits de scie » représente le meilleur compromis. Nous l'avons développé, amélioré et validé pour obtenir les résultats que nous présenterons dans les chapitres 4 et 5.

Pour finir, si nous utilisons la grille de lecture développée pour le motif « Traits de scie » (cf. figure 3.22), nous comprenons que le motif méso fin est adapté quelque soit la situation mais plus particulièrement quand la résistance R_{substrat} issue des épaisseurs de substrats est importante (inaccessible pour les deux autres motifs). Le motif « Traits de scie » peut être aussi utilisé pour des valeurs plus faibles de R_{substrat} sachant alors que dans ce dernier cas le motif méso épais est également pertinent.

4 Conclusion

A la fin de ce chapitre, nous avons tous les outils intellectuels, de simulation et d'expérimentation nécessaires à l'étude l'hétérointerface GaAs/InP. Avec la mesure de la résistance aux faibles tensions, nous nous sommes imposés un critère d'analyse volontairement exigeant.

La première partie du chapitre part d'une constatation : en fonction de la qualité de son interface, le collage peut passer d'un comportement électrique ohmique à un comportement doublement redresseur. A la suite nous avons discerné la contribution de l'interface de celle des autres composantes de l'empilement (contacts et substrats). Nous avons montré que le comportement électrique est avant tout influencé par la barrière à l'hétérojonction. Celle-ci résulte de différents types de défauts qui génèrent des états pièges et des charges d'interface. Ce paramètre intégré à notre modèle électrique permettra d'expliquer nos mesures expérimentales.

Une analyse ciblée sur des contacts métalliques pour GaAs/InP est ensuite présentée. Le domaine d'étude est vaste mais notre choix s'est porté sur un type d'empilement répondant à un cahier des charges sévère : avoir un comportement ohmique avec une faible résistance d'interface tout en convenant aux deux matériaux pour des dopages aussi « faibles » que 10^{18} cm^{-3} . Après avoir écarté le Ti/Pt/Au, nous avons sélectionné les contacts à base de germanium. La technique c-TLM a été utile pour montrer de très bonnes résistances de contact allant de 10^{-4} à $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ selon le matériau et sa nature. A travers une étude bibliographique et une démarche expérimentale nous avons amené des pistes d'explications pour comprendre ces résultats qui pourront être améliorés. Il faudrait notamment augmenter la capacité de dopage par le germanium à la surface du III-V puis une meilleure maîtrise métallurgique d'alliages binaires formés durant le procédé.

Enfin nous présentons les dispositifs de mesures $I(V)$ développés pour tester précisément les interfaces enterrées. Selon le ratio entre la résistance de l'interface et celle des substrats nous proposons trois types de véhicules de test. Le plus simple correspond à une géométrie méso pour une caractérisation rapide. A l'extrême, la filière CPV1 permettant d'obtenir un dispositif de type méso fin reporté sur un substrat massif et offrant une grande qualité de mesure. Pour la suite des travaux, notre choix se porte sur le dispositif « Traits de scie » plus précis que le premier mais plus simple à développer que le second. Nous avons montré qu'il permet de s'affranchir de l'influence de la résistance série provenant des substrats et des contacts métalliques. En parallèle il est présentée une variété de procédés de fabrication (en utilisant uniquement la découpe, puis avec une résine *lift-off* ou encore via une gravure *IBE*) permettant d'offrir plus de flexibilité dans l'étude du collage.

En conclusion, ce n'est qu'après cette étape capitale de mise en place de nos outils que nous pouvons comprendre les structures collées. Nous pouvons envisager les prochains chapitres pour tester différentes configurations de matériaux et de conditions de collage. Mais au delà, ces travaux pourraient être utilisés comme démarche d'analyse générale à d'autres types de collages ou d'interface, pour toute la filière SmartCell ou d'autres types d'applications. Il pourrait être enrichi d'autres techniques de caractérisations électriques comme listé en annexe 1.2.

Bibliographie

- [1] H. Mathieu, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5e édition," *DUNOD*, Paris, 2001.
- [2] M. R. Brozel and G. E. Stillman, "Properties of Gallium Arsenide, 3rd edition," *INSPEC*, Salford, UK, 1996.
- [3] E. P. O'Reilly, "Properties of indium phosphide," *INSPEC*, Salford, UK, 1991.
- [4] J.-P. Colinge and C. A. Colinge, "Physics of Semiconductor Devices," *Kluwer Academic Publishers*, New-York, 2002.
- [5] S. M. Sze and K. N. Kwok, "Physics of Semiconductor Devices, 3rd edition," *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [6] Q.-Y. Tong and U. Gosèle, "Semiconductor wafer bonding, Science and Technology," *Wiley-Interscience Publication*, New York, 1999.
- [7] L. Sagalowicz, A. Rudra, E. Kapon, M. Hammar, F. Salomonsson, A. Black, P.-H. Jouneau, and T. Wipijewski, "Defects, structure, and chemistry of InP-GaAs interfaces obtained by wafer bonding," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9, pp. 4135–4146, 2000.
- [8] L. Sagalowicz, A. Rudra, A. Syrbu, and J. Behrend, "Structure of the wafer fused InP (001)-GaAs (001) interface," *Philosophical Magazine Letters*, vol. 76, no. 6, pp. 445–452, 1997.
- [9] Y. Okuno, K. Uomi, M. Aoki, and T. Tsuchiya, "Direct wafer bonding of III-V compound semiconductors for free-material and free-orientation integration," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 33, no. 6, pp. 959–969, Jun. 1997.
- [10] S. Xie, S. Chen, W. Guo, and L. Mao, "Low-temperature direct wafer bonding of GaAs/InP," *Superlattices Microstruct.*, vol. 45, no. 2, pp. 47–53, 2009.
- [11] K. Tanabe, "Low-Cost High-Efficiency Solar Cells with Wafer Bonding and Plasmonic Technologies," *Thesis*, California Institute of Technology, Pasadena, 2008.
- [12] H. Wada, Y. Ogawa, and T. Kamijoh, "Electrical characteristics of directly bonded GaAs and InP," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 7, pp. 738–740, 1993.
- [13] F. Shi, "Heterostructurally integrated III-V semiconductors fabricated by wafer bonding technology," *Thesis*, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2004.
- [14] M. J. Jackson, C. Ventosa, B. L. Jackson, and M. S. Goorsky, "Surface cleaning and passivation for direct wafer bonded III-V materials," in *Proceedings of SPCC 2011*, 2011.

- [15] N. Liu and T. F. Kuech, "Interfacial Chemistry of InP/GaAs Bonded Pairs," *J. Electron. Mater.*, vol. 36, no. 3, pp. 179–190, Mar. 2007.
- [16] N. Y. Jin-Phillipp, W. Sigle, a. Black, D. Babic, J. E. Bowers, E. L. Hu, and M. Rühle, "Interface of directly bonded GaAs and InP," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 2, pp. 1017–1024, 2001.
- [17] G. Patriarche, F. Jeannes, J. L. Oudar, and F. Glas, "Structure of the GaAs/InP interface obtained by direct wafer bonding optimised for surface emitting optical devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 10, pp. 4892–4903, 1997.
- [18] F. Salomonsson, K. Streubel, J. Bentell, M. Hammar, D. Keiper, and R. Westphalen, "Wafer fused p -InP / p -GaAs heterojunctions," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 2, 1998.
- [19] R. J. Ram, J. J. Dudley, J. E. Bowers, L. Yang, K. Carey, S. J. Rosner, and K. Nauka, "GaAs to InP wafer fusion," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 6, pp. 4227–4237, 1995.
- [20] F. Wennekes, "Characterisation of Wafer Fused InP/GaAs Heterojunctions," *Thesis*, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1997.
- [21] J. Bentell, F. Wennekes, F. Salomonsson, M. Hammar, and K. Streubel, "Characterisation of n-InP/n-GaAs wafer fused heterojunctions," *Phys. Scr.*, vol. 1999, p. 206, 1999.
- [22] R. H. Horng, W. C. Peng, D. S. Wu, W. J. Ho, and Y. S. Huang, "Surface treatment and electrical properties of directly wafer-bonded InP epilayer on GaAs substrate," *Solid. State. Electron.*, vol. 46, no. 8, pp. 1103–1108, 2002.
- [23] Silvaco International, "Atlas User's Manual," *Manual*, Santa Clara, 2014.
- [24] C. R. Crowell and V. L. Rideout, "Normalized thermionic-field (T-F) emission in metal-semiconductor (Schottky) barriers," *Solid-State Electronics*, vol. 12, no. 2. pp. 89–105, 1969.
- [25] M. Masanori and Y. Koide, "Ohmic contacts for compound semiconductors," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 1998.
- [26] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su, and I. Lindau, "New and unified model for Schottky barrier and III–V insulator interface states formation," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, p. 1422, 1979.
- [27] A. Ismail, J. M. Palau, and L. Lassabatère, "Sur l'analyse de l'ancrage du niveau de Fermi à la surface des composés III-V," *J. Phys.*, vol. 45, pp. 1717–1723, 1984.
- [28] R. T. Tung, "The physics and chemistry of the Schottky barrier height," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 1, no. 1, 2014.

- [29] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition*. John Wiley and Sons, 2005.
- [30] J. E. Rowe, S. B. Christman, and G. Margaritondo, "Metal-Induced Surface States during Schottky-Barrier Formation on Si, Ge, and GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 35, no. 21, p. 1471, 1975.
- [31] X. Yin, "Photoreflectance study of the surface Fermi level at (001) n- and p-type GaAs surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 10, no. 1, p. 131, 1992.
- [32] R. Iyer and D. L. Lile, "Role of polysulfides in the passivation of the InP surface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 4, p. 437, 1991.
- [33] R. Ludeke, "Oxidation properties of GaAs (110) surfaces," *Physical Review B*, vol. 16, no. 12, pp. 5598–5599, 1977.
- [34] P. Pianetta, I. Lindau, C. Garner, and W. E. Spicer, "Determination of the oxygen binding site on GaAs(110) using soft-x-ray-photoemission spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 35, no. 20, pp. 1356–1359, 1975.
- [35] J. H. Klootwijk and C. E. Timmering, "Merits and limitations of circular TLM structures for contact resistance determination for novel III-V HBTs," *Proc. 2004 Int. Conf. Microelectron. Test Struct. (IEEE Cat. No.04CH37516)*, vol. 17, no. March, pp. 8–13, 2004.
- [36] T. J. Kim and P. H. Holloway, "Ohmic contacts to GaAs epitaxial layers," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 22, no. 3, 1997.
- [37] A. G. Baca, F. Ren, J. C. Zolper, R. D. Briggs, and S. J. Pearton, "A survey of ohmic contacts to III-V compound semiconductors," *Thin Solid Films*, vol. 308–309, pp. 599–606, 1997.
- [38] a. Katz, B. E. Weir, and W. C. Dautremont-Smith, "Au/Pt/Ti contacts to p-In_{0.53}Ga_{0.47}As and n-InP layers formed by a single metallization common step and rapid thermal processing," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, p. 1123, 1990.
- [39] J. Zhou, G. Xia, B. Li, and W. Liu, "Structural and electrical properties of Au/Pt/Ti ohmic contacts to degenerated doped n-GaAs," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 6, pp. 939–942, 2003.
- [40] K. A. Jones, E. H. Linfield, and J. E. F. Frost, "Contact resistances of NiGeAu , PdGeTiPt , and TiPd ohmic contacts to GaAs and their temperature dependence from 4.2 to 350 K," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 27, pp. 4197–4199, 1996.
- [41] L. F. Long, I. M. Riko, W. N. Putra, E. Phua, J. Rong, L. J. Zhang, L. J. Dy, W. Chee, C. Zhong, V. C. Nachiappan, and G. C. Lip, "Study of Electrical Property Of Au-Ge Eutectic Solder Alloys For High Temperature Electronics," in *Proceedings of 2012 IEEE 14th Electronics Packaging Technology Conference*, 2012, pp. 30–33.

- [42] R. Elliott and F. Shunk, "The Au– Ga (Gold-Gallium) system," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, no. 3, pp. 356–358, 1981.
- [43] H. Okamoto, "Au-In (Gold-Indium)," *J. Phase Equilibria*, vol. 14, no. 4, p. 532, 1993.
- [44] D. B. Ingerly, D. Swenson, C.-H. Jan, and Y. A. Chang, "Phase equilibria of the Ga – Ni – As ternary system," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 1, pp. 543–550, 1996.
- [45] S. E. Mohny and Y. A. Chang, "Phase formation in Ni/InP contacts," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 2, p. 1342, 1995.
- [46] D. G. Ivey, D. Wang, D. Yang, C. Tg, R. Bruce, and G. Knight, "Au / Ge / Ni Ohmic Contacts to n-Type InP," *J. Electron. Mater.*, vol. 23, no. 5, 1994.
- [47] a. Nash and P. Nash, "The Ge-Ni (Germanium-Nickel) system," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 8, no. 3, pp. 255–264, 1987.
- [48] F. Shi, K.-L. Chang, J. Epple, C.-F. Xu, K. Y. Cheng, and K. C. Hsieh, "Characterization of GaAs-based n-n and p-n interface junctions prepared by direct wafer bonding," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 12, p. 7544, 2002.
- [49] R. P. Lu, K. L. Kavanagh, S. J. Dixon-Warren, a. J. SpringThorpe, R. Streater, and I. Calder, "Scanning spreading resistance microscopy current transport studies on doped III–V semiconductors," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 20, no. 4, p. 1682, 2002.
- [50] A. Mas, "Elaboration pas adhésion moléculaire d'un collage métallique conducteur électrique et thermique et compatible avec le procédé Smart-Cut[®]," *Diplôme de recherche technologique*, Grenoble INP, Grenoble, 1999.

Chapitre 4

Réalisation de collages

Introduction

L'objectif du chapitre est de comprendre le mécanisme du collage GaAs/InP puis d'optimiser ces performances. La première partie introduira l'hétérostructure GaAs/InP en détaillant l'influence de la température du recuit sur le procédé de collage hydrophile. Il sera alors utilisé, dans la deuxième partie, pour obtenir des collages homostructures InP/InP et GaAs/GaAs et décrire ainsi le comportement spécifique de chacun des matériaux III-V. La génération des oxydes associés sera mise en évidence ainsi que leur capacité de réduction, différente en fonction des matériaux. Cet élément crucial sera ensuite étudié, dans la troisième partie, grâce à un procédé de collage GaAs/Oxyde/InP. Nous verrons que cette solution astucieuse est pertinente pour maîtriser l'influence de l'oxyde dans le cas de collages hydrophiles.

Sommaire du chapitre 4

1	COLLAGE HETEROSTRUCTURE	110
1.1	COLLAGE HYDROPHILE A	110
1.1.1	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	110
1.1.2	COMPORTEMENT MECANIQUE	110
1.1.3	COMPOSITION CHIMIQUE	111
1.1.4	FERMETURE D'INTERFACE	112
1.2	COLLAGE HYDROPHILE B	113
1.2.1	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	113
1.2.2	RECONSTRUCTION D'INTERFACE	114
1.2.3	ESPECES CHIMIQUES	115
1.2.4	COMPORTEMENT MORPHOLOGIQUE ET MECANIQUE	119
1.2.5	RESULTATS ELECTRIQUES	122
1.3	BILAN	123
2	COLLAGE HOMOSTRUCTURE	125
2.1	STRATEGIE D'ETUDE	125
2.2	CARACTERISATIONS PRELIMINAIRES	125
2.2.1	QUALITE DU COLLAGE PAR MESURE SAM	125
2.2.2	ANALYSE RRX DE L'HOMOSTRUCTURE INP/INP	126
2.3	MORPHOLOGIE D'INTERFACE	127
2.3.1	INP	127
2.3.2	GAAS	127
2.4	COMPOSITION CHIMIQUE	128
2.4.1	INP	128
2.4.2	GAAS	129
2.5	COMPORTEMENT MECANIQUE	131
2.6	COMPORTEMENT ELECTRIQUE	132
2.7	RESUME ET RECOMMANDATIONS	133
2.7.1	MECANISME DE FERMETURE DE L'INTERFACE INP/INP	133
2.7.2	MECANISME DE FERMETURE DE L'INTERFACE GAAS/GAAS	134
2.7.3	RECOMMANDATION POUR LE COLLAGE GAAS/INP	135
3	COLLAGE AVEC OXYDE	137
3.1	PRINCIPE ET MOTIVATION DU COLLAGE AVEC OXYDE CONTROLE	137
3.2	OXYDES DE SURFACE	137
3.2.1	AVANT-PROPOS	137
3.2.2	COMPORTEMENT ELECTRIQUE	138
3.2.3	CHOIX DU PROCEDE D'OXYDATION	138
3.2.4	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	139
3.3	QUALITE DES SURFACES OXYDEES	139
3.3.1	NATURE CHIMIQUE	139
3.3.2	RUGOSITE	140
3.3.3	EPAISSEUR	141
3.3.4	STABILITE DANS LE TEMPS	141
3.4	PERFORMANCES DU COLLAGE GAAS/OXYDE/INP	142
3.4.1	MORPHOLOGIQUE	142
3.4.2	MECANIQUE	143

3.4.3	ELECTRIQUE	143
3.5	SYNTHESE	144
4	CONCLUSION	146

1 Collage hétérostructure

1.1 Collage hydrophile A

1.1.1 Protocole expérimental

Dans l'état de nos connaissances (cf. partie 2, chapitre 2), et d'un point de vue industriel, le choix d'un collage avec surfaces hydrophiles est aujourd'hui privilégié. Ceci est permis grâce à un traitement A, désoxydante et passivante, testée avec un premier procédé de collage (nommé A) et introduit avec le protocole présenté en tableau 4.1 [1].

Tableau 4.1 – Protocole de réalisation du collage hydrophile A [1]

<i>Etape</i>	<i>Sujet</i>	<i>Détails</i>
1	<i>Traitement de surface</i>	<i>Traitement A</i>
2	<i>Rinçage</i>	<i>Ultra-clean eau</i>
3	<i>Nettoyage scrubber</i>	<i>Eau</i>
4	<i>Collage</i>	<i>Type A</i>
5	<i>Recuit thermique</i>	<i>300°C/1h, rampe 1°C/min</i> <i>(400°C et 500°C pour les mesures RRX)</i>

1.1.2 Comportement mécanique

Dans ces conditions, nous avons montré que les surfaces se chargent d'une quantité d'eau suffisamment élevée pour engendrer un comportement mécanique inattendu des structures [1]. Bien qu'aucun défaut ne soit observé directement après collage, un recuit à 300°C fait apparaître de larges zones décollées au microscope acoustique (figure 4.1). Jusqu'à un recuit de 200°C, l'énergie de collage enregistrée est faible, en dessous de 300 mJ/m². Au-delà, la déformation mécanique (flèche) de l'empilement atteignant 350 µm, il est impossible de quantifier cette donnée.

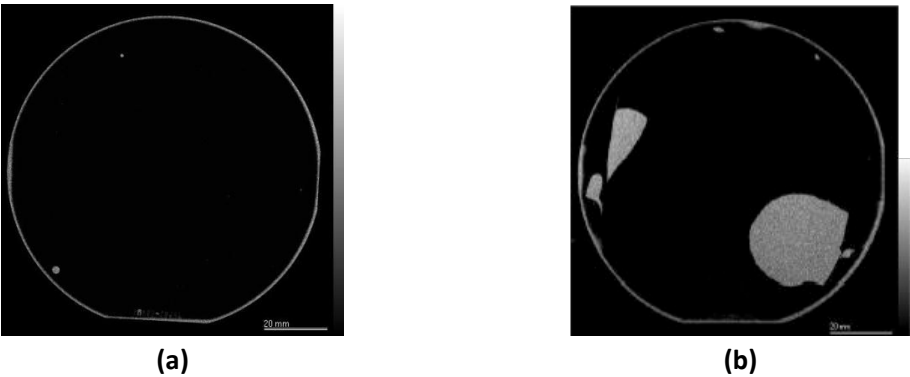


Fig. 4.1 – Mesures au microscope acoustique (SAM) de collages GaAs/InP (a) à température ambiante et (b) après un recuit de 300°C ; où les zones non collées apparaissent en grises

Nous avons cherché à comprendre ce type de déformation mécanique grâce à une analyse in-situ de la déformation ou flèche. 4 phases apparaissent, comme indiquées sur la figure 4.2. L'évolution est d'abord gérée par la différence des CTE comme confirmé par la simulation analytique mise en parallèle (courbe (a) sur figure 4.2) [2] jusqu'à relaxer complètement à 220°C (courbe (b) sur figure 4.2). La courbure reprend à la suite de manière identique jusqu'à 300°C (courbe (c) sur figure 4.2) puis relaxe lors de la descente en température pour faire apparaître la courbure « négative » mesurée (courbe (d) sur figure 4.2). Le fait que la partie (c) du graphe ait la même pente que la partie (a) est cohérent avec un phénomène de collage/décollage qui explique la relaxation en (b).

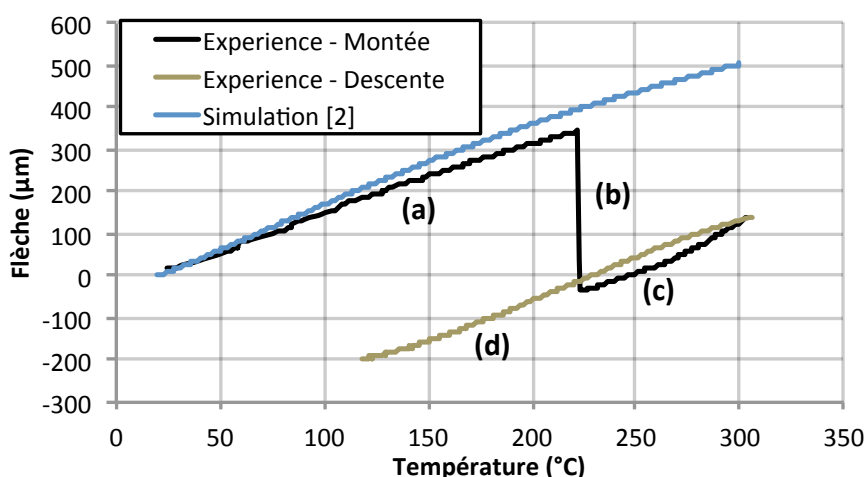


Fig. 4.2 – Mesure de flèche in-situ et simulée analytiquement durant le recuit thermique du collage GaAs/InP. L'évolution est divisée en quatre étapes (a), (b), (c) et (d).

1.1.3 Composition chimique

Cette relaxation autour de 220°C pourrait s'expliquer par un décollage des plaques dû à une adhésion à l'interface qui évolue fortement avec la température. Après ouverture du collage, sous atmosphère inerte (c'est à dire sous azote et donc anhydre), nos observations XPS mettent en évidence la présence d'arsenic (provenant du GaAs) et d'un oxyde associé (13% d'As₂O₃) sur le substrat d'InP (figure 4.3). La détection d'indium (In4d) est, elle, très faible comparée à celle du Ga3d (lié au GaAs vraisemblablement arraché). Le signal est identique à la surface de l'arsenic de gallium décollé (aucune présence d'oxyde d'InP). Ces deux observations indiquent qu'un processus d'oxydation thermique a lieu à l'interface, principalement sur la surface hydrophile du GaAs [3]. Dans ces conditions, nous pouvons imaginer que les propriétés de ce composé, et leur évolution durant le renforcement du collage, peuvent changer l'adhésion du collage [4].

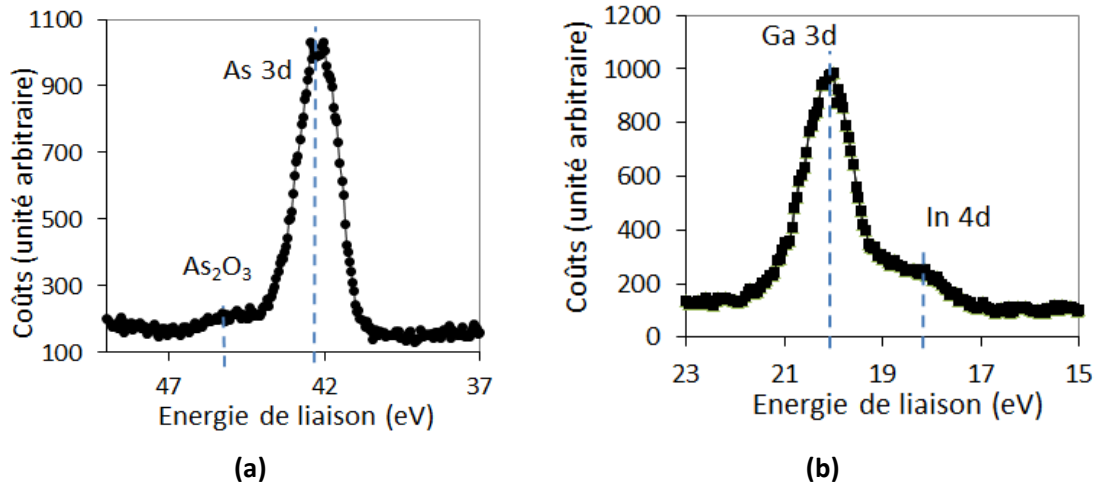


Fig. 4.3 – Signaux XPS sur surface InP (a) du pic As3d avec celui de l'As₂O₃ et (b) du pic Ga3d, lié au GaAs sans oxyde, avec celui d'Indium [1].

1.1.4 Fermeture d'interface

Par mesure de réflectivité de rayons X, il est possible d'analyser la fermeture de l'interface de collage. Les mesures compilées, pour des collages sans recuit, des collages traités à 400° puis à 500° (chacun pendant 1h) sont présentes sur la figure 4.4. Sans surprise, entre les deux premiers points, une très faible évolution est remarquée signe d'une reconstruction d'interface peu prononcée. Elle est peut être due à la génération d'oxyde qui limite le processus (densité autour de 0,7 sur une interface de largeur entre 3 et 4 nm). Ce n'est que pendant le traitement à 500°C que le remplissage est marqué en passant à une densité de 0,5 ; trace possible d'une évacuation partielle d'eau et d'un comblement d'oxydes à l'interface. Pour évaluer la présence d'eau ou d'oxyde il est intéressant de calculer l'épaisseur de monocouche d'eau équivalente. Si nous reprenons les principes de calculs avancées dans l'étude de Ventosa [5] et sachant que :

$$\alpha = \frac{\rho - \rho_{III-V}}{\rho_{Si}} \quad (\text{eq. 4.1})$$

$$\text{Epaisseur d'eau} = \frac{\rho \cdot \omega}{\rho_{eau}} \quad (\text{eq. 4.2})$$

avec α la densité électronique normalisée, ω l'épaisseur à mi hauteur du profil de densité, $\rho_{Si}=0,7 \text{ e-}/\text{\AA}^3$, $\rho_{eau}=0,33 \text{ e-}/\text{\AA}^3$ et ρ_{III-V} respectivement les densités électroniques du silicium, de l'eau et du III-V (cf. partie 1.1.1, chapitre 2) puis $d_{eau}=0,99 \text{ e-}/\text{\AA}^2$ et $H_{eau}=3 \text{ \AA}$ les densités électroniques surfaciques de l'eau et la hauteur d'une molécule d'eau.

Nous obtenons une épaisseur d'environ 6 monocouches pour un collage à 25°C et 400°C, puis 8 monocouches à partir de 500°C. Cette dernière valeur est le signe d'un oxyde, probablement moins dense que le matériau massif et d'une interface de collage qui n'est pas entièrement fermée.

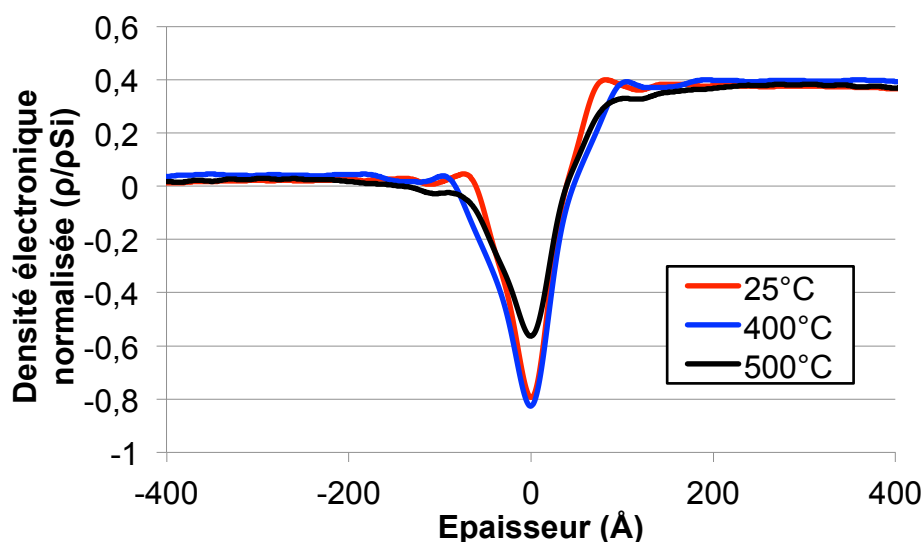


Fig. 4.4 – Mesure de réflectivité de rayon X de l'interface de collage GaAs/InP pour différentes températures de recuit

Dans la suite de la discussion nous verrons que l'interface présente des précipités riches en oxygène (cf. partie 1.3), déjà observés par Jin-Phillipp et al. dans leur étude [6]. Cette configuration de collage A n'est pas satisfaisante de par, la quantité d'eau emprisonnée, le comportement mécanique ingérable qu'elle provoque et la faible énergie d'adhésion qui y est liée. Nous avons donc développé, avec des conditions propriétaires, un procédé de collage hydrophile dit « B ».

1.2 Collage hydrophile B

1.2.1 Protocole expérimental

Le procédé de collage hydrophile B est présenté sur le tableau 4.2. Il est envisagé pour réduire la quantité de molécules d'eau présente sur les surfaces des substrats III-V. Consécutivement, la formation d'oxyde d'interface et le comportement mécanique associé, vu dans la première partie, doivent être aussi réduits.

Tableau 4.2 – Protocole de réalisation du collage hydrophile B

Etape	Sujet	Détails
1	Traitement de surface	Traitement A
2	Rinçage	Ultra-clean eau
3	Nettoyage scrubber	Eau
4	Collage	Type B
5	Recuit thermique	Tel Alpha V jusqu'à 500°C/1h, rampe 1°C/min

1.2.2 Reconstruction d'interface

L'impact direct de ce procédé est visible sur les mesures RRX (figure 4.5). En comparaison avec le procédé A précédent, le comportement, bien que similaire, est atténué. L'évolution est faible de 25°C à 400°C, mais très nette à partir de 500°C pour arriver à une densité de 0,4, donc un meilleur remplissage que dans le procédé A. Par analogie avec ce dernier, cette différence pourrait traduire :

- une plus faible présence de défauts d'interface à relier avec les mesures TEM (figure 4.7) ;
- une diminution de la quantité d'oxyde induit par l'eau enfermée entre les deux surfaces.

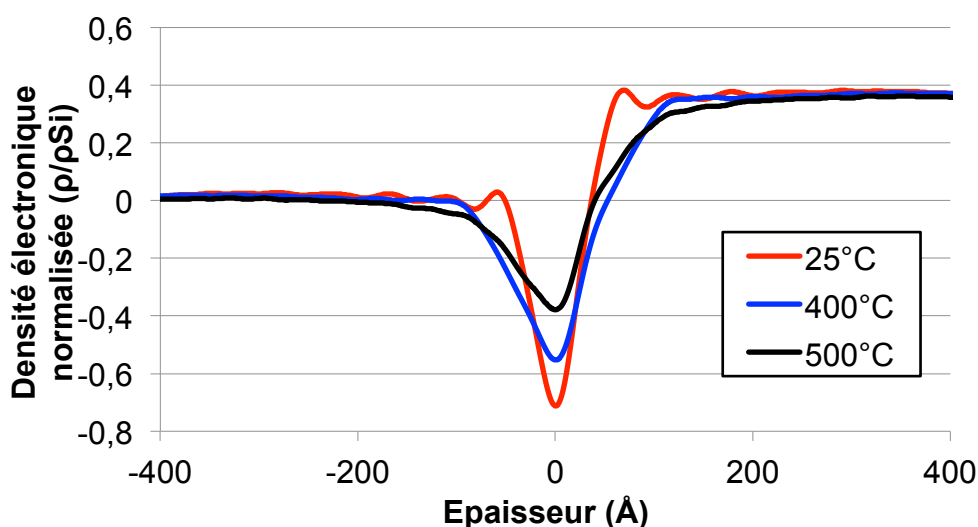


Fig. 4.5 – Mesure de réflectivité de rayon X de l'interface de collage GaAs/InP pour différentes températures de recuit

Les études publiées dans la littérature se concentrent sur les types de dislocations générées à l'interface lors du traitement thermique [7]. Elles proviennent essentiellement du désaccord de maille entre les deux structures et d'éventuelles désorientations supplémentaires entre les deux plaques [8], [9]. Après un traitement thermique de 630°C, de 20 minutes, Jin-Philipp et al. trouvent une dislocation toutes les 10 à 11 nm [6]. Des cavités et/ou précipités sont aussi visibles dans les travaux de référence pour des épaisseurs équivalentes ou supérieures (interface de 2-3 nm et défauts de 10 à 20 nm). C'est ce qui a été introduit dans le papier de Sagalowicz et al. [9]. Le discours pour expliquer l'origine de ces défauts est sommaire (mécanismes de diffusions, d'oxydation, mauvais nettoyage, etc.).

Dans notre cas, le procédé B permet d'améliorer la fermeture de l'interface même si elle reste partielle. Nos mesures TEM, présentées sur les figures 4.6 et 4.7 et après des recuits à 300°C et 500°C, montrent une interface qui évolue peu en épaisseur, passant de 6 à 5 nm en moyenne. Dès 300°C, l'interface est rugueuse (autour de 2 nm) mais uniforme et sans cavité (figure 4.6). À 500°C, elle se compose d'une zone amorphe et d'une zone reconstruite mais avec des défauts pouvant être identifiés comme des cavités ou comme des précipités (figure 4.7). Elle semble aussi

assez rugueuse ce qui augmente sa largeur moyenne. De plus, des différences de densités sont caractéristiques de dislocations de type *misfit*. Les défauts ont, eux, des dimensions allant de 2 à 6 nm pour une densité estimée, sur la zone analysée, d'environ $7.10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Ces observations sont donc cohérentes avec le niveau de remplissage vu par la RRX : départ probable d'eau en même temps que génération d'oxyde. Comme dans la littérature, nous pouvons supposer que cet oxyde d'interface et son évolution (génération mais aussi disparition) a une grande influence sur la caractéristique électrique du collage.

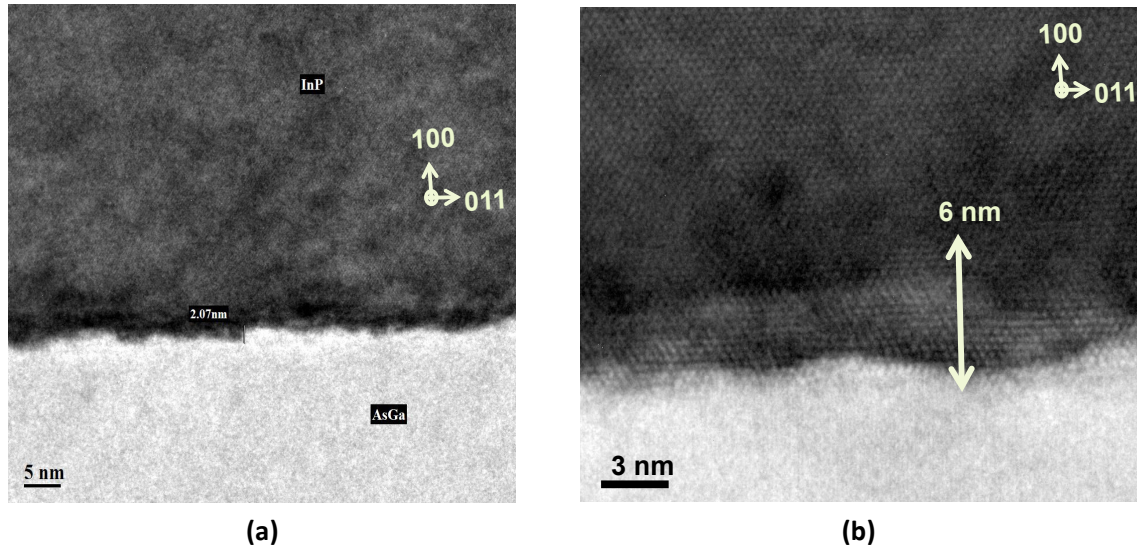


Fig. 4.6 – Observation TEM de l'interface de collage GaAs/InP après un recuit à une température de 300°C avec une échelle de (a) 5 nm et (b) 3 nm

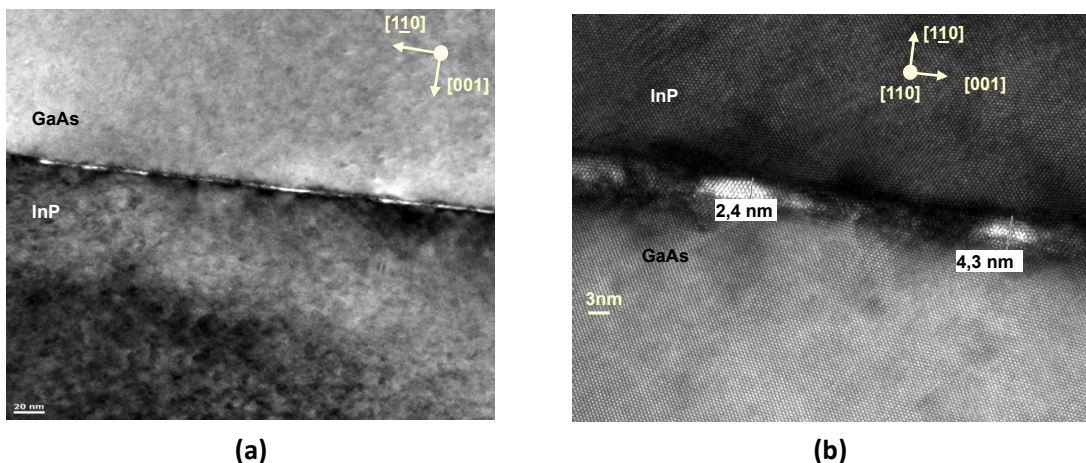


Fig. 4.7 – Observation TEM de l'interface de collage GaAs/InP après un recuit à une température de 500°C avec une échelle de (a) 20 nm et (b) 3 nm

1.2.3 Espèces chimiques

Précisons maintenant la composition chimique de la jonction. La technique SIMS est un puissant outil d'analyse chimique souvent utilisée pour les interfaces (cf. partie 3.2.6, chapitre 2). Comme elle utilise un faisceau pour abraser la surface, elle requiert des échantillons particuliers

avec une couche fine reportée sur un substrat massif (afin de pouvoir réellement atteindre la jonction). Pour cela nous avons préparé des collages n-GaAs/n-InP avec une couche de GaAs (epi) de 350 nm (dopage $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$) collée sur un substrat d'InP de 640 μm (dopage $1.8.10^{18} \text{ cm}^{-3}$). L'empilement peut subir 3 types de traitements thermiques : 300°C, 300°C+400°C et 300°C+500°C. Le recuit à 300°C est capital pour consolider la structure qui subit différentes étapes d'abrasions comme indiquées dans le tableau 4.3. En effet, nous partons de substrats de GaAs sur lesquels sont reportées une couche de GaInP de 200 nm (couche tampon) et la couche finale de GaAs de 400 nm.

Tableau 4.3 – Protocole de réalisation du collage epi-GaAs sur substrat InP

<i>Etape</i>	<i>Sujet</i>	<i>Détails</i>
1	<i>CMP GaAs</i>	<i>Polissage pour enlever la rugosité</i>
2	<i>Collage</i>	<i>Type B</i>
3	<i>1^{er} recuit thermique</i>	<i>300°C/1h, rampe 1°C/min</i>
4	<i>Gravure GaAs massif</i>	<i>NH4OH(33%):H2O2(30%) 1:5</i>
5	<i>2^{ème} recuit thermique</i>	<i>400°C/1h ou 500°C/1h</i>
6	<i>Gravure GaInP</i>	<i>HCl 37% 15s</i>

Les mesures SIMS, visibles sur la figure 4.8, caractérisent les concentrations atomiques dans l'empilement pour chacune des trois configurations de recuit. A cause du procédé d'abrasion SIMS et de l'épitaxie (GaInP), des variations particulières de composition sont notées sur les 300 premiers nanomètres (couche de GaAs). Des traces anormales d'indium ou phosphore sont notamment présentes. Il est également difficile de quantifier l'épaisseur de l'interface car des éléments Ga et As peuvent être repoussés par le faisceau d'abrasion et donc étendre artificiellement cette zone. Nous pouvons toutefois affirmer que l'inter-diffusion des deux III-V est de l'ordre de 15 à 20 nm, soit un ordre de grandeur supérieur aux épaisseurs de jonctions mesurées sur les images TEM. Des pics clairs d'oxygène et d'hydrogène sont observables dans chaque cas. Sans étalon la mesure n'est pas quantitative, mais pour une analyse équivalente, un précédent article de Sagalowicz avance une concentration d'éléments O de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} [9]. Remarquons que ce pic est concomitant avec un signal local de gallium plus important ce qui peut laisser supposer la présence d'oxyde associé. Par contre, globalement une faible variation des signaux est notée entre les différents recuits.

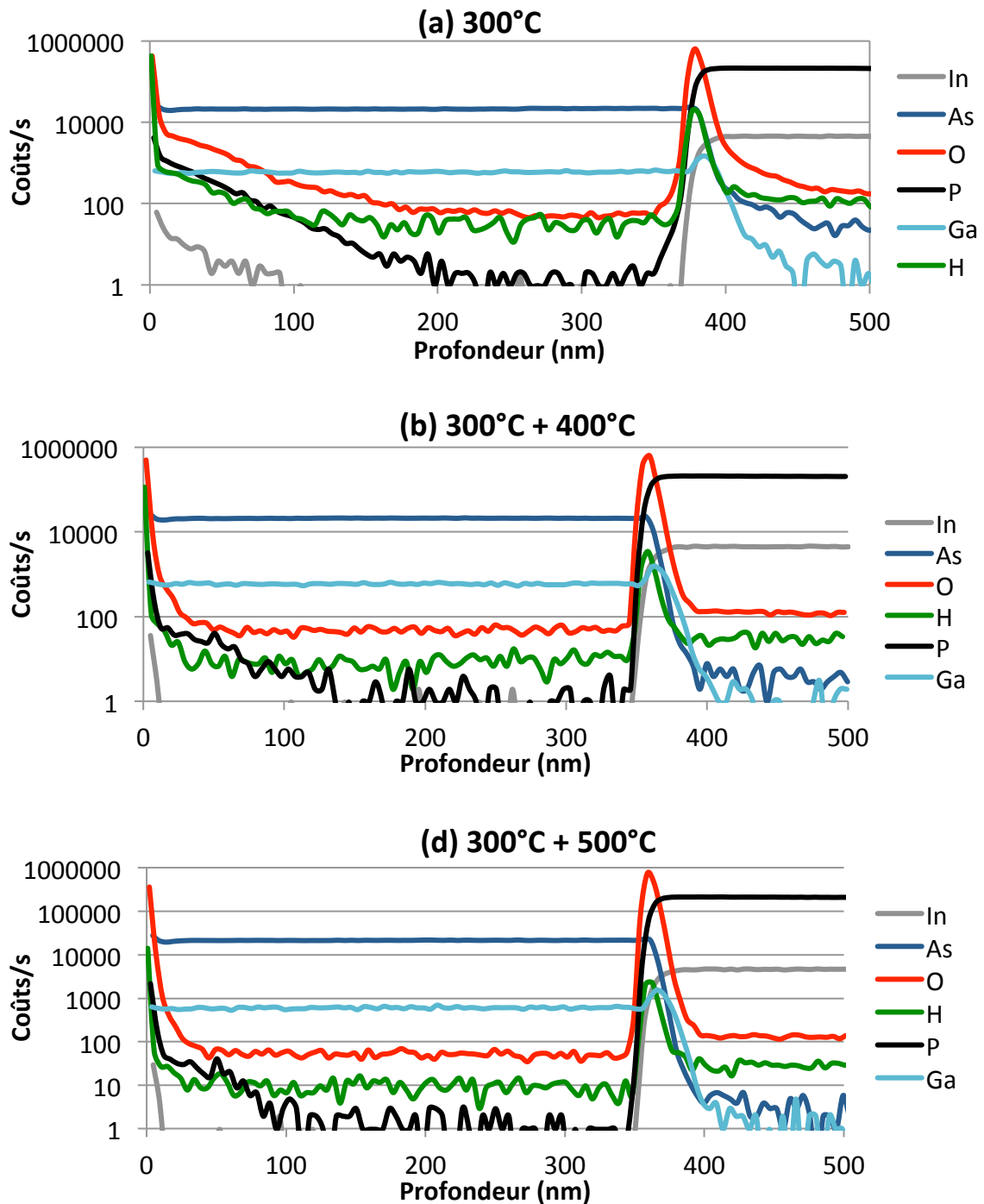


Fig. 4.8 – Mesures SIMS de l'interface de collage epi-GaAs/InP après un recuit à (a) 300°C, (b) 300°C + 400°C et (c) 300°C + 500°C

Il est très commode de confirmer ces données avec des analyses chimiques de types XPS, notamment pour associer ce pic d'oxygène à des composés précis. Nous avons représenté sur la figure 4.9 les signaux Ga3d, As3d et P2p de surfaces III-V (Ga et As pour le GaAs et P pour l'InP) juste avant collage (après traitement A) et après collage et recuit à 300°C (au delà, il est impossible d'ouvrir proprement le collage pour extraire des échantillons exploitables). Après traitement thermique, nous remarquons respectivement la présence d'oxyde Ga_2O_3 (autour de

20 eV sur le graphique (a)), As_2O_x (mix As_2O_3 et As_2O_5 vers 44 eV sur le graphique (b)) puis InPO_4 (à 134 eV sur le graphique (c)). De l'indium est également présent sur la surface de GaAs, vraisemblablement arraché lors du décollage. Cela peut être le signe, en plus d'une génération d'oxyde, de la ségrégation de cet élément métallique à l'interface. C'est l'une des hypothèse présente dans la littérature : désorption de P en élément gazeux et diffusion d'In à travers la jonction non uniforme (profil rugueux sur la figure 4.6) résultant dans la formation de précipités d'interface [9]. En parallèle, dès 300-350°C, et comme confirmé dans la littérature [6], la présence d'eau au contact du GaAs pourrait induire des îlots de Ga_2O_3 .

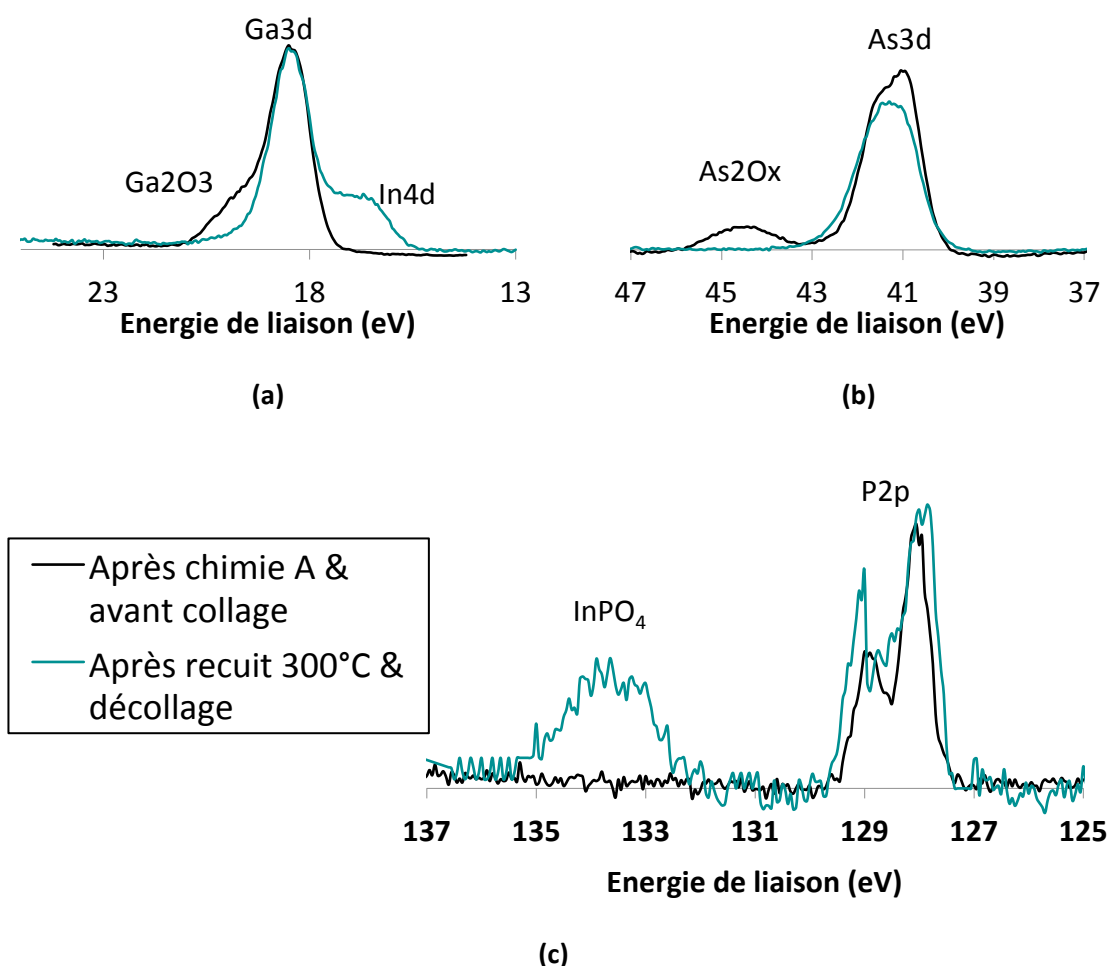


Fig. 4.9 – Signaux XPS sur surfaces III-V issues de collages ouverts pour (a) Ga3d, (b) As3d et (c) P2p

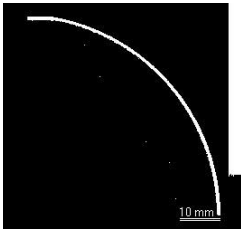
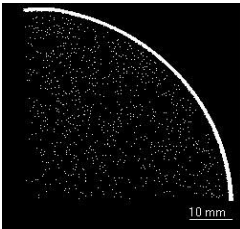
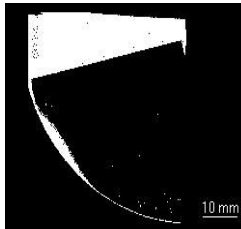
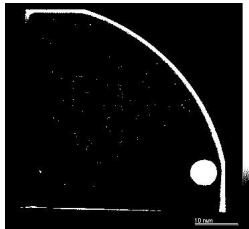
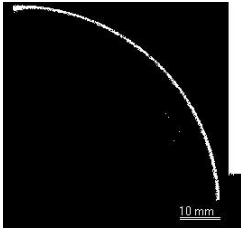
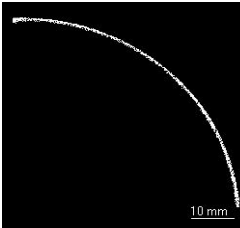
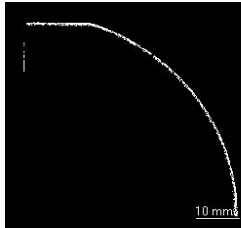
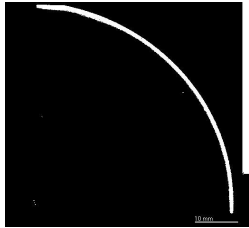
En accord avec l'état de l'art, nous pouvons donc dire que l'hétérointerface GaAs/InP est une zone perturbée présentant des zones amorphes et des défauts en partie constitués d'oxydes. En effet, comme nous l'avons montré sur les images TEM de la partie 1.2.2, le profil d'interface est rugueux ce qui est en accord avec la littérature : dans une vision avec aspérités, il est logique que deux surfaces rugueuses (même faiblement) aient tendance à provoquer des cavités puis des défauts [9], [10]. Des défauts de tailles équivalentes ou plus importantes sont présents dans d'autres études mais après des recuits à températures supérieures (> 600°C). Les mesures chimiques (XPS et SIMS) et RRX laissent penser qu'un enchainement complexe de mécanismes peuvent en être à l'origine : oxydation (parallèle du signal O et Ga sur SIMS, et signaux Ga_2O_3 et

AS₂O_x et InPO₄ sur XPS), départ d’eau (RRX) et ségrégation d’indium (signal In sur GaAs par XPS). Tout ceci peut limiter la surface reconstruite du collage et nous pouvons nous interroger sur l’influence sur le comportement mécanique et électrique de l’empilement.

1.2.4 Comportement morphologique et mécanique

La comparaison de collages réalisés avec un procédé A ou un procédé B montre de fortes différences morphologiques. Tout d’abord l’évolution avec la température de recuit des images par microscopie acoustique est différente (tableau 4.4). En référence à la partie 1.1 de ce chapitre, le procédé A engendre un fort taux de défauts (bulles, précipités, etc.) dès 200°C puis une large zone décollée à 300°C. Comme nous l’avons dit, ces stades peuvent être favorisés par une importante quantité d’eau emprisonnée au moment du collage. Réagissant dans la montée en température, elle pourrait provoquer un dégazage (visible à 200°C) et une oxydation excessive pour engendrer une relaxation de la zone d’interface et donc un décollage partiel. Si le mécanisme reste hypothétique, la présence d’eau à l’interface est précisément révélée. En revanche, après un collage B, l’interface ne présente pas de défaut et reste parfaitement stable quelque soit le budget thermique appliqué, ce qui confirme le rôle négatif de l’eau sur le comportement du collage.

Tableau 4.4 – Observation SAM du dégazage à l’interface, pour différentes températures de recuit thermique entre le collage A et B

	RT	200°C	300°C	500°C
Type A				
Type B				

D’autres mesures mettent en évidence cette amélioration du comportement (mesures de flèche sur la figure 4.10). Avec le collage A et dès 200°C, la déformation est très importante (autour de 440 µm) et s’explique par la relaxation présentée en figure 4.2. Dans le cas du procédé B, et après test in-situ dans le même bâti, ce phénomène n’apparaît plus à 220°C. La cinétique d’évolution est décalée pour ne pas dépasser une flèche de 200 µm, même après un recuit de 500°C. Cette

relaxation, si elle a lieu, pourrait donc apparaître à plus haute température lors d’une éventuelle transition ductile/fragile par exemple. Pour les deux configurations de collages, nous pouvons imaginer que l’énergie apportée au système permette au collage de gérer les différences de CTE en activant des plans de glissement de dislocations. Il y aurait alors un phénomène de décollage/recollage à chaud, puis l’apparition d’une flèche de courbure inverse dans la descente en température. La différence entre les deux procédés de collage pourrait provenir d’un film d’interface qui évolue différemment. Dans le premier cas, la quantité d’eau importante pourrait induire une adhérence plus faible et donc un décollage plus rapide. Dans le deuxième cas nous présentons sur la figure 4.11 une étude précise sur le comportement de barrettes pour différents budgets thermiques. Au premier ordre, et pour des durées de 30, 60 ou 120 min, c’est la température qui influence la flèche, et non le temps de recuit. Logiquement, des recuits successifs, à même température, n’ont également pas d’influence. Cette étude met aussi en avant le peu d’évolution de la flèche de 400 à 600°C pour le collage B. Nous pouvons penser que le film d’oxyde d’interface évolue profondément jusqu’à ce seuil en température à partir duquel la modification du collage est moins importante.

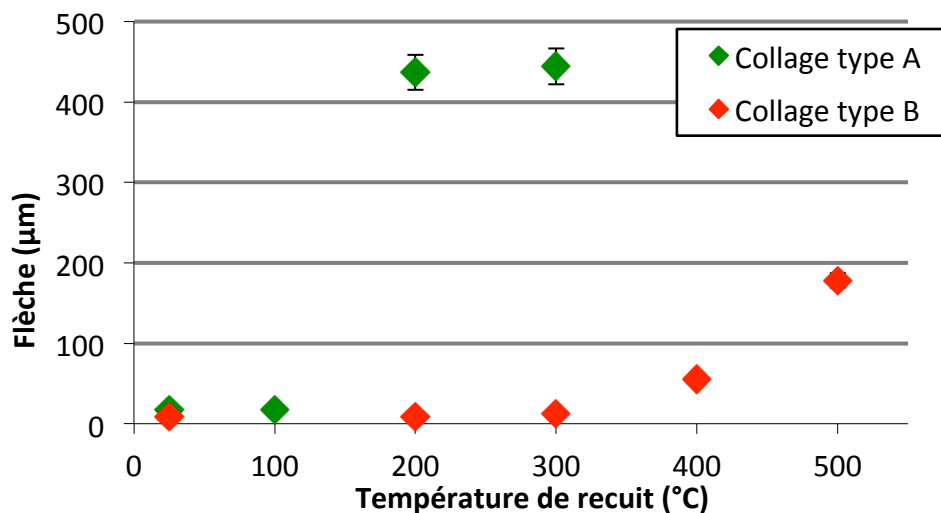


Fig. 4.10 – Mesure de flèche (déformation en μm) de collages GaAs/InP en fonction du type de collage et de la température de recuit

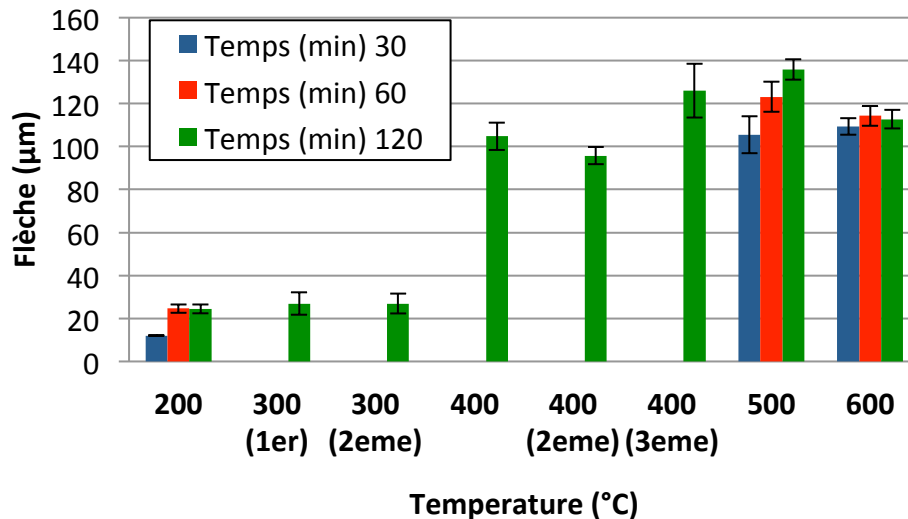


Fig. 4.11 – Mesure de flèche de barrettes issues de collages GaAs/InP de type B en fonction du budget thermique appliqué, et après des recuits successifs (dits « 1^{er} », « 2^{ème} », « 3^{ème} »)

Pour déterminer si la déformation se concentre sur une zone particulière, une mesure complémentaire est réalisée où le rayon de courbure est également mesuré (figure 4.12). Elle est faite sur une barrette recuite à 600°C sur laquelle on réduit la longueur au fur et mesure (découpe par pas de 1 cm de 10 à 6 cm). Si la flèche évolue, le rayon de courbure, lui, est constant, ce qui prouve que la contrainte mécanique des collages n'est pas localisée sur le bord des plaques. Elle est donc distribuée uniformément. A noter, pour finir, que les différences de valeurs, à recuit donné, entre la figure 4.9 et 4.10 et 4.11 viennent de la géométrie de l'échantillon mesuré : dans un premier cas, il s'agit de substrats collés, tandis que les deux autres études se concentrent sur des barrettes (relaxation différente).

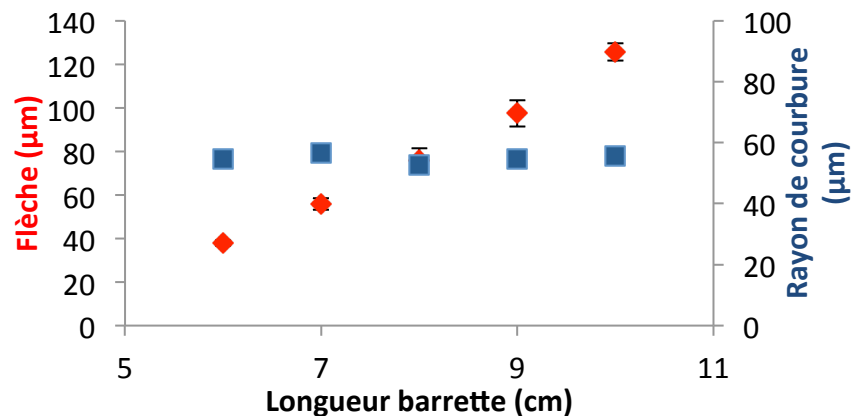


Fig. 4.12 – Mesure de flèche et rayon de courbure d'une barrette de collages GaAs/InP recuite à 600°C pendant 60 min en fonction de sa longueur

Terminons cette partie avec les mesures d'énergie de collage reportées sur le graphique de la figure 4.13. Nous observons une augmentation quasi-linéaire de l'énergie de collage avec l'augmentation du recuit de consolidation, passant de 120 mJ/m² à 25°C à 940 mJ/m² après un recuit de 400°C. La première valeur est typique d'un collage hydrophile où la cohésion des molécules d'eau créée au sein du film d'eau piégée à l'interface est assurée par des liaisons

hydrogènes. Or la tension de surface de l'eau est de 72 mJ/m^2 , soit une énergie d'adhésion de 144 mJ/m^2 proche de la mesure [5]. La valeur à 400°C est, elle, très encourageante car elle est du même ordre de grandeur que l'état de l'art mais pour une température 200°C inférieure (1000 mJ/m^2 après un recuit de 600°C) [11]. Au delà, bien qu'il nous ait été impossible de réaliser la manipulation (casse des barrettes et flèche trop importante), une énergie encore plus grande est attendue. Ces conclusions associées aux clichés TEM, supplantent celles de Shie et al. qui avancent la nécessité d'une température d'au moins 600°C pour faire évoluer la nature de l'interface. A l'image des conclusions de l'étude de la flèche, notre procédé permet de relâcher la contrainte thermique à une gamme de $400\text{-}500^\circ\text{C}$. Dans cette gamme, la couche amorphe d'oxyde s'est, en partie, décomposée et une reconstruction significative à eu lieu (cf. partie 1.2.2) permettant l'amélioration de l'énergie de collage.

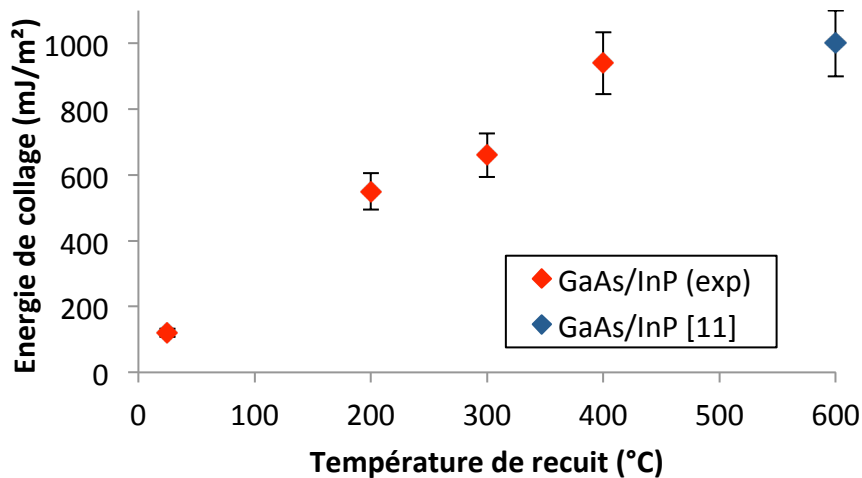


Fig. 4.13 – Energie de collage GaAs/InP en fonction de la température de recuit thermique

1.2.5 Résultats électriques

La valeur de conductivité électrique de l'empilement est le critère de qualification de l'étude du procédé de collage pour le CPV. Les résultats de résistances d'interface de collage, mesurés après différents traitements thermiques, sont présentés dans le graphique 4.14 et sont comparés aux valeurs de référence. Dans notre cas les deux substrats utilisés sont dopés à $4.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et donnent une résistance de $1,7 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ après un recuit à 500°C . Il s'agit de nos références pour l'ensemble de l'étude. L'amélioration est progressive dès lors que l'on monte en température pour passer de 10 puis $8 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ respectivement après 300°C et 400°C . Nous retrouvons ici l'influence du budget thermique appliqué dans la reconstruction de l'interface : plus il est important, plus faible est la quantité de défauts, meilleure est la qualité cristalline et donc la conduction à la jonction. Nos résultats sont en accord avec la littérature où des performances similaires ont été obtenues soit :

- avec des dopages très élevés des substrats (à 10^{19} cm^{-3}) pour obtenir des résistances de $4,53 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ [12] et $9 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ [13] ;
- avec un budget thermique important de 600°C pour obtenir $4,7 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ [14].

En conséquence, et manière analogue à la partie précédente, à performance égale, notre procédé est plus avantageux car il requiert un budget thermique moindre ainsi que des substrats moins dopés.

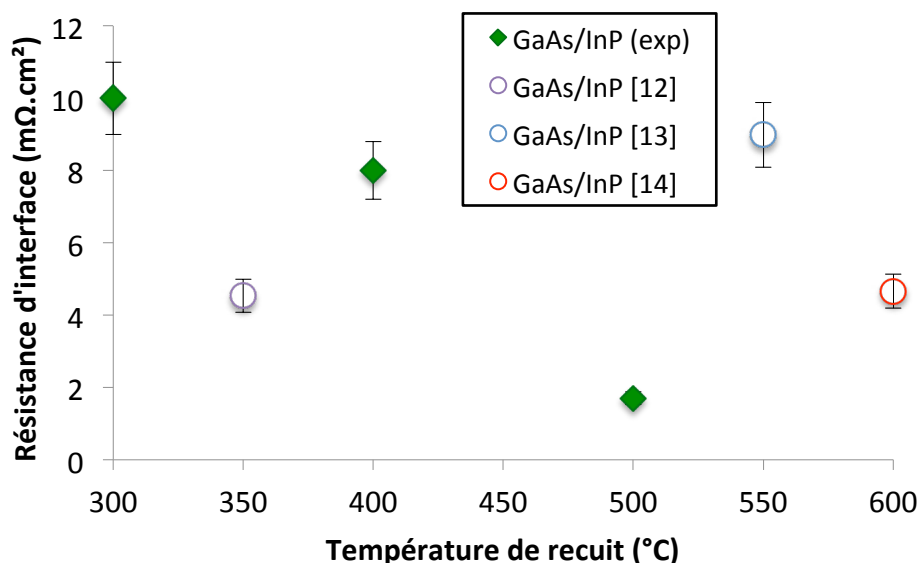


Fig. 4.14 – Résistance d'interface de collages GaAs/InP en fonction de la température de recuit thermique et de valeurs de référence

1.3 Bilan

L'intérêt initial de cette partie vient de la définition d'un premier procédé de collage GaAs/InP robuste et intéressant pour l'application visée. Nous avons d'abord montré qu'un procédé hydrophile de type A n'est pas performant. Une importante quantité d'eau est emprisonnée à l'interface provoquant une déformation significative du collage et sa relaxation (mesure de flèche in-situ). Il semble que le film oxydé provienne majoritairement de la réaction de l'eau avec le GaAs (XPS) mais le dégazage de l'InP en phosphore pourrait aussi être un mécanisme majeur (SAM et littérature).

Le collage hydrophile de type B ne rencontre plus ces problèmes. Il est stable en température (SAM) avec une déformation faible (en dessous de 200 μm) et une contrainte uniformément répartie. Elle est influencée, au premier ordre par la valeur de la température, plus que la durée du budget thermique. Cela suggère une interface contrôlée par diverses énergies d'activation liées à des mécanismes de décomposition, diffusion et de reconstruction. L'InP justement pourrait être à l'origine d'un processus limitant avec la température de congruence plus faible que pour le GaAs (cf. 1.4.1, chapitre 2). La température d'activation à atteindre est donc plus faible pour l'InP et favorise la diffusion d'indium visible sur la surface de GaAs (XPS). Dans tous les cas, le procédé de collage stabilisé affiche, à 500°C, un remplissage de la jonction supérieur au précédent procédé (RRX). La largeur de cette zone fluctue entre 2 et 6 nm (TEM) avec des zones reconstruites et des défauts allant jusqu'à des dimensions de 10 nm pouvant concentrer les composés oxydés.

En termes de performance, ce collage GaAs/InP est intéressant pour l'application visée car il présente, au mieux, une résistance d'interface proche de $1 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$. Ce record est d'autant plus remarquable qu'il est obtenu à une température de recuit inférieure (500°C contre 600°C) et/ou un niveau de dopage plus faible ($5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ au lieu de 10^{19} cm^{-3}). Le constat est similaire au niveau mécanique où l'énergie de collage mesurée, proche de 1000 mJ/m^2 est équivalente aux meilleures performances de la littérature mais à budget thermique inférieur. Notre procédé est donc plus rapide et avantageux (étape de recuit moins longue et moins énergivore) et plus économique (toujours par rapport au recuit et besoin de substrats moins dopés donc moins coûteux). Toutefois, malgré toutes nos précautions et la qualité du collage, nous devons nous accommoder d'une jonction qui présente un oxyde (soit regroupés en précipités, soit en couche uniforme selon la température de recuit). Celui-ci est quasiment natif, par nature de plus faible qualité cristalline qu'une zone sans oxyde ou qu'un oxyde thermique. Cet élément n'est pas maîtrisé et dépend du comportement propre de chacun des semiconducteur. C'est pourquoi nous allons étudier le cas de collages homostructures InP/InP et GaAs/GaAs dans la partie 2.

2 Collage homostructure

2.1 Stratégie d'étude

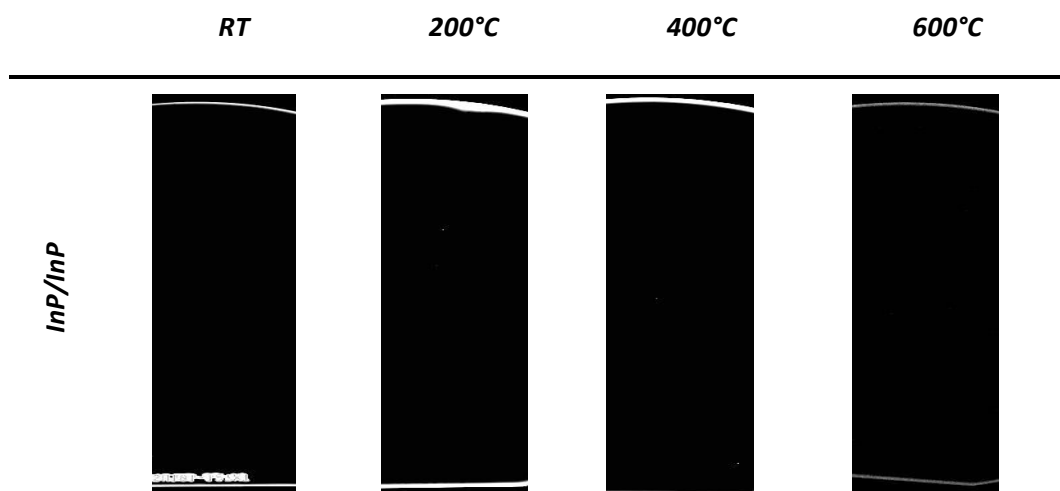
L'analyse d'homostructures GaAs/GaAs et InP/InP est capitale pour comprendre le comportement et l'évolution propre de chacune des surfaces des matériaux III-V en condition réelle de collage. Un procédé standard de type B est donc utilisé (cf. tableau 4.2) pour réaliser l'étude de manière équivalente à celle de l'hétérostructure avec substrats dopés à hauteur de $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Nous nous attachons particulièrement à l'évolution de l'interface en fonction de la température du recuit de consolidation qualifiée via des mesures morphologiques (SAM, TEM), électroniques et électriques (RRX et I(V)), mécaniques (flèche, énergie de collage) et chimiques (XPS). Enfin, nous proposons une lecture originale de ces résultats avec une comparaison permanente entre les deux hétérostructures. Ce lien étroit nous amènera à proposer des pistes de compréhension et d'optimisation de l'hétérostructure.

2.2 Caractérisations préliminaires

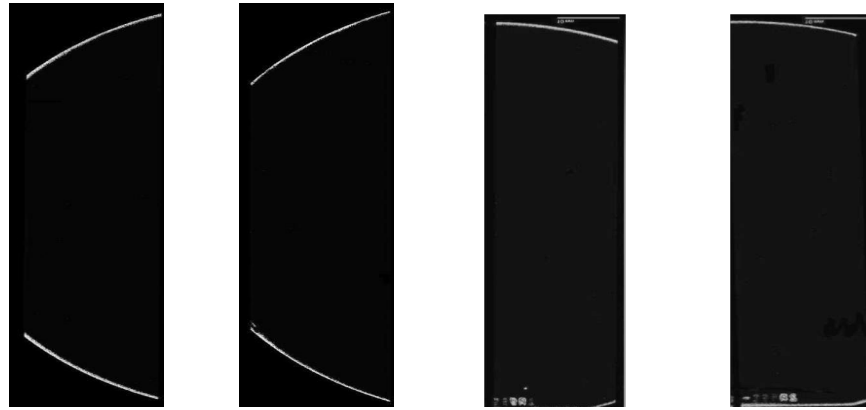
2.2.1 Qualité du collage par mesure SAM

En premier lieu, l'analyse par microscopie acoustique permet de vérifier l'intégrité des collages (cf. Tableau 4.5). Aucun défaut ou bulle ne sont générés à l'interface, et ce quel que soit le budget thermique appliqué prouvant un premier degré de qualité de l'empilement. L'intérêt de l'analyse est aussi d'exacerber d'éventuels mécanismes spécifiques à un des matériaux III-V : si un phénomène de dégazage à lieu, son effet est multiplié par deux avec une homostructure et il est ainsi mieux révélé. Or, sans trace de bulle, nous pouvons dire qu'aucun processus de dégazage significatif n'intervient dans ces conditions standard pour le GaAs ou l'InP.

Tableau 4.5 – Observation SAM de la défektivité des collages GaAs/GaAs et InP/InP en fonction de la température de recuit de consolidation



GaAs/GaAs



2.2.2 Analyse RRX de l'homostucture InP/InP

En configuration GaAs, l'analyse de réflectivité par rayon X est impossible à cause de la trop grande absorption des substrats due à une densité de $1,55 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ [4]. Par contre, avec une densité de $1,45 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ [15] des mesures sont réalisées dans la configuration InP, après des recuits, respectifs, de 25°C , $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ et $500^\circ\text{C}/1\text{h}$. Par commodité de lecture, nous reportons directement sur la figure 4.15 les valeurs de gap de densité électronique et d'épaisseurs pour chaque configuration de traitement thermique. De 25°C à 400°C , le gap diminue (passant de 0,65 à 0,39) tandis que l'épaisseur augmente (2,9 à 6,4 nm). En passant à 500°C les deux grandeurs diminuent atteignant respectivement 0,15 et 3,8 nm. Cet évolution peut suggérer que, jusqu'à 400°C , de l'eau piégée est consommée en oxyde, lui même réduit en montant la température jusqu'à 500°C .

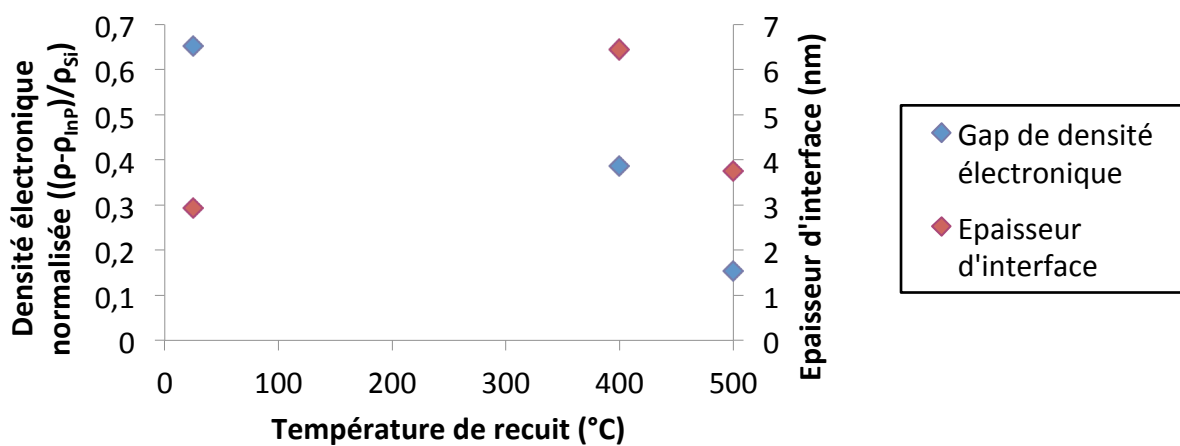


Fig. 4.15 – Valeurs de densités électroniques et d'épaisseurs d'interface reportée à partir de mesure de réflectivité de rayon X de l'interface de collage InP/InP pour différentes températures de recuit

2.3 Morphologie d'interface

2.3.1 InP

A la suite, des lames TEM permettent d'analyser la structure de l'interface à 200°C et 500°C (figure 4.16 (a) et (b)). A 200°C une couche amorphe et continue, d'environ 5 nm d'épaisseur est observée. A 500°C, la zone d'interface est encore notable (défaut local de densité) mais elle est continue et cristalline avec une réduction totale de la couche d'oxyde. Cette observation d'une interface totalement reconstruite est équivalente à la mesure de référence de l'équipe de Gösele et al. [16] avec nettoyage sous hydrogène atomique et collage in-situ à 300°C (déjà présentée dans la partie 2.3 du chapitre 2). Bien qu'utilisant un traitement thermique plus important (la limite inférieure en température pour obtenir la reconstruction restant à trouver), notre procédé est plus simple (pas de vide poussé, ni d'abrasion/manipulation in-situ) pour un résultat équivalent à l'état de l'art.

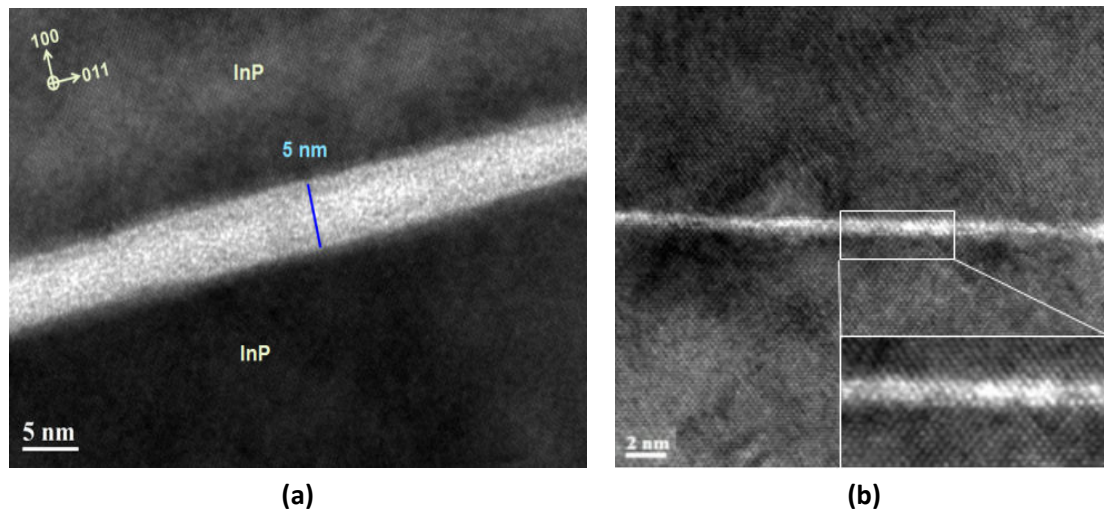


Fig. 4.16 – Observation TEM de l'interface de collage InP/InP à (a) 200°C et (b) 500°C

2.3.2 GaAs

Dans le cas GaAs, le protocole d'observation est identique (figure 4.17 (a) à 200°C et (b) à 500°C). Comme pour l'InP, à 200°C, l'interface est continue et amorphe mais d'épaisseur moindre, seulement 1,5 nm. A plus haute température, la reconstruction est partielle avec des zones « collées » et de larges défauts pouvant aller jusqu'à 10 nm d'épaisseur et 20 nm de largeur. Un phénomène de fracturation de cette couche d'interface est donc mis en évidence comme dans de précédents travaux [17], [18]. L'analogie peut être faite avec le « démouillage » de couches métalliques sur substrat comme l'a montré Van Buuren et al. [19]. Dans leur cas, après oxydation sous plasma O₂, le film obtenu en surface libre est instable et à tendance à se désorber en fonction de la température (ici de 580 à 630°C) en se fracturant en îlots. Nous pouvons supposer qu'en milieu fermé, des températures équivalentes, voire inférieures à 500°C, peuvent induire le même phénomène. En configuration de collage, le réarrangement cristallin du à la température, permet de réduire la couche d'interface amorphe, reconstruire certaines parties de la jonction, réduire l'oxyde et concentrer le reste des impuretés dans des précipités.

Ceci a déjà été montré pour des systèmes similaires mais à partir de traitements thermiques plus importants où à 400°C, l'interface uniforme et amorphe varie entre 5 et 10 nm, tandis qu'un recuit rapide à 600°C (1 à 5 min) suffit à fracturer le film et générer des précipités [17], [18]. A nouveau, notons que nos résultats sont similaires mais avec un recuit moins important.

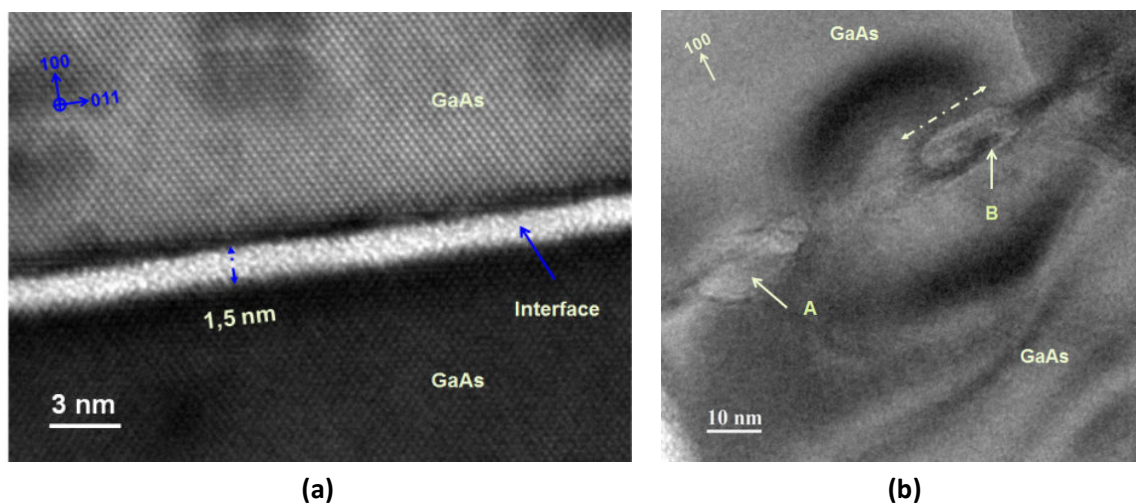


Fig. 4.17 – Observation TEM de l'interface de collage GaAs/GaAs à (a) 200°C et (b) 500°C

2.4 Composition chimique

2.4.1 InP

A partir des précédentes analyses TEM, des mesures EDX sont réalisées à 200°C et 500°C et comparées sur le même graphique (figure 4.18). A 200°C, l'interface du phosphore d'indium présente une accumulation d'oxygène et une désertion d'indium à 200°C. Ceci peut évoquer la présence d'un oxyde d'indium, par exemple de type In_2O_3 ou InPO_4 . La configuration est claire à 500°C : il n'y aucune variation significative d'éléments à l'interface avec une disparition totale de signaux liés à un oxyde. Nous pouvons dire que la fermeture de l'interface est effective.

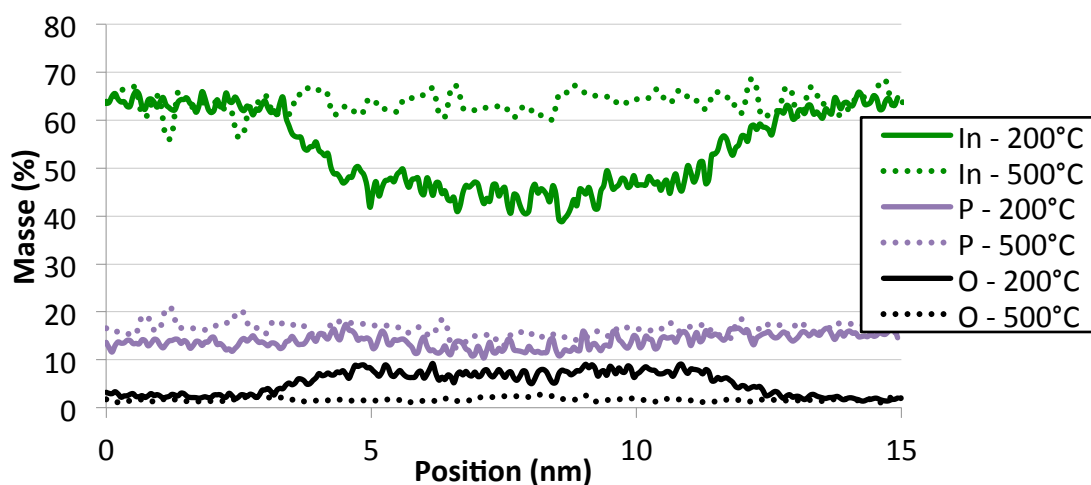


Fig. 4.18 – Profil EDX autour de l'interface InP/InP pour un recuit à 200°C (lignes pleines) et à 500°C (lignes pointillées) pour les éléments In, P et O

En complément, des analyses XPS sont faites sur des surfaces après nettoyage avec le traitement A, puis collage et recuit à 200°C ou 500°C suivi d'un décollage en atmosphère contrôlée. Les résultats présentés sur la figure 4.19 correspondent, dans chaque cas, à l'évolution respective des ratios d'éléments indium et phosphore liés à l'oxygène (correspondant respectivement au signal indium sur oxygène puis phosphore sur oxygène). La diminution de cette grandeur signifie l'augmentation de la part d'oxygène lié à l'élément In ou P et donc l'apparition d'oxyde. Nous nous retrouvons donc avec une surface pré-collage complètement vierge d'oxyde, qui, post collage et recuit à 200°C confirme la présence d' InPO_4 avec un signal autour de 134 eV. A plus haute température (500°C), et en accord avec le profil EDX, les ratios In:O et P:O sont du même ordre de grandeur qu'après nettoyage par le traitement A. Les surfaces décollées ne présentent pas d'oxyde et prouvent la totale solubilité de l'oxygène au sein du matériau massif avec la montée en température. Nous pouvons supposer qu'il en est de même pour le collage hétérostructure.

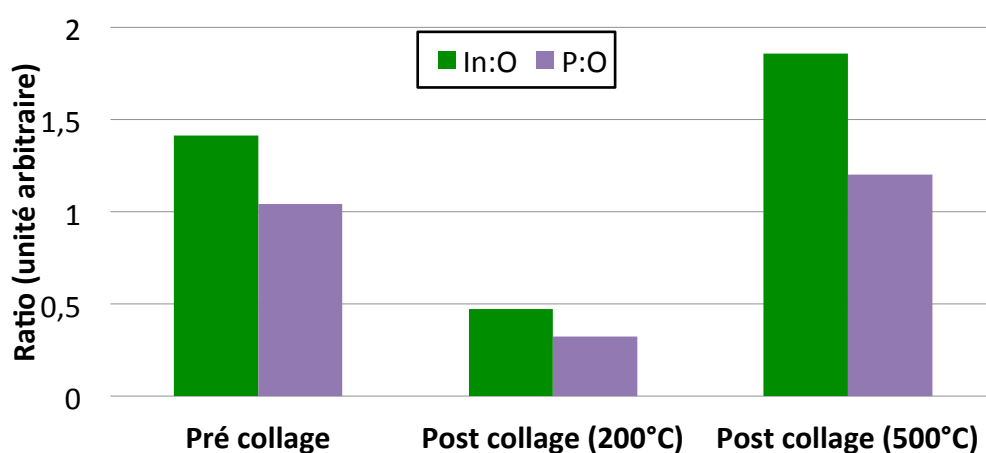


Fig. 4.19 – Ratio de signaux XPS d'éléments non oxydés In et P par rapport à l'oxygène pour différentes surfaces InP pré et post collage à des températures de recuit de 200°C et 500°C

2.4.2 GaAs

Dans le cas du GaAs, l'analyse est tout aussi pertinente avec des profils EDX réalisés sur l'interface continue à 200°C, puis à 500°C sur une partie de l'interface reconstruite et une autre présentant un précipité (figure 4.20). La première figure présente une accumulation d'oxygène et peut être liée à l'élément gallium (niveau constant) sous forme Ga_2O_3 tandis que l'arsenic est lui en défaut. A 500°C la double analyse fait apparaître un signal d'oxygène significatif au niveau du précipité et proche du bruit de la mesure sur la partie « collée ». Parallèlement, la désertion d'arsenic est plus marquée sur la première zone alors que le gallium a lui toujours un profil à peu près constant. Nous retrouvons donc sur la première zone un comportement identique au profil à 200°C tandis que la composition chimique de la seconde zone semble indiquer une région en partiellement ou complètement reconstruite (signaux III-V constant, peu ou pas d'O). La couche continue d'oxyde aurait une tendance à se fragmenter en précipités de même composition mais permettant la consolidation du collage sur certaines zones.

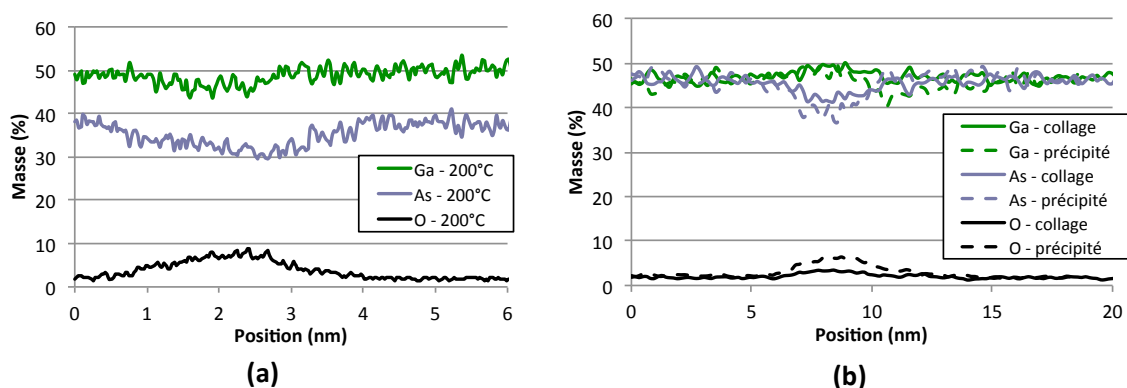


Fig. 4.20 – Profil EDX autour de l'interface GaAs/GaAs pour un recuit (a) à 200°C et (b) à 500°C pour les éléments Ga, As et O. Où les lignes pleines à 500°C correspondent à l'interface reconstruite et les lignes en pointillées à l'interface avec un précipité.

Les analyses XPS, résumées sur la figure 4.21, confirment cette tendance (signaux jusqu'à 400°C car le décollement d'échantillon est impossible au delà). Après un premier nettoyage efficace, et un cycle collage / recuit 200°C / décollage, les ratios diminuent en accord avec l'apparition d'un signal de Ga_2O_3 à 20 eV. Le niveau est identique à 400°C. S'agissant d'une mesure moyenne, et grâce à nos analyses précédentes, nous pouvons envisager que le phénomène de précipitation n'est que faiblement lié à la réduction de la quantité d'oxyde. Celui-ci s'est seulement localisé en certaines zones précises (fragmentation et diffusion) tout en évoluant localement en terme de nature chimique, cristalline voir morphologique. En effet, le phénomène d'oxydation de l'arsenic de gallium semble très actif avec une présence native de liaisons Ga-O-As et Ga-O, l'arsenic ayant tendance à rapidement désorber en montant en température [20]. A 200°C, l'eau réagit avec le GaAs adjacent pour former de l'oxyde de gallium et de 300°C à 500°C, ce phénomène s'accroît avec la dissociation totale des groupes H_2O et HO éventuellement présents à l'interface. Nous précisons cette vision dans la dernière partie de cette étude.

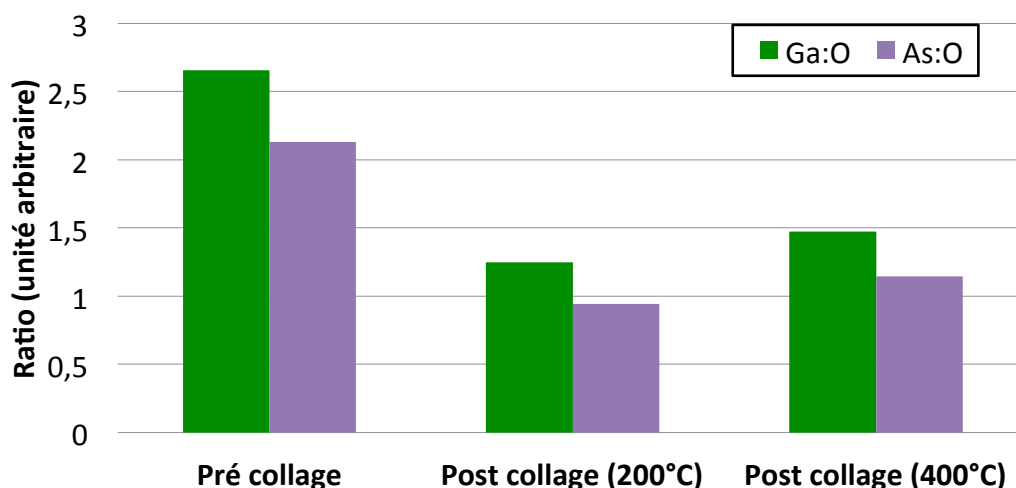


Fig. 4.21 – Ratio de signaux XPS d'éléments Ga et As par rapport à l'oxygène pour différentes surfaces GaAs pré et post collage à des températures de recuit de 200°C et 400°C

2.5 Comportement mécanique

L'évolution de l'énergie de collage des homostructures, en fonction de la température de recuit, est présentée sur la figure 4.22. L'analyse est faite en parallèle pour le cas InP/InP et GaAs/GaAs comparé à des valeurs de référence. Parmi celles-ci, nous mentionnons les limites de fracture des substrats III-V qui correspondent aux énergies nécessaires à fournir pour pouvoir fracturer les matériaux [4], [15]. Ces valeurs ne sont pas limitantes en tant que telles pour le collage, mais plutôt des repères permettant de situer le niveau de reconstruction de l'interface : si l'énergie mesurée est du même ordre de grandeur ou supérieur, cela veut dire que la structure cristallographique de la jonction est équivalente à celle du substrat massif. Nous pouvons alors raisonnablement penser que le collage est reconstruit. D'ailleurs, dans la configuration GaAs/GaAs, les données sont également comparées avec les travaux sur collages in-situ avec hydrogène atomique de l'équipe de Akatsu et al. [16]. Comme déjà signalé, leurs homostructures préparées présentent des interfaces parfaitement reconstruites sans défaut et dont les énergies de collage issues sont supposées maximales. Après un recuit à 400°C, elles atteignent logiquement la valeur de 1800 mJ/m², limite de fracture du GaAs.

Globalement, les énergies de collage ont tendance à augmenter avec la température du traitement thermique. Elles sont également plus importantes que dans le cas GaAs/InP. Pour rappel, l'énergie de collage maximale de nos hétérojonctions est de 940 mJ/m² après un recuit de 400°C, tandis qu'elle se situe autour de 970 mJ/m² pour l'InP/InP et plus de 1570 mJ/m² pour le GaAs/GaAs. Il est cohérent que la fermeture des collages soit favorisée quand deux substrats de mailles cristallines et de CTE identiques sont mis en contact, amenant à des mesures d'énergie plus importantes.

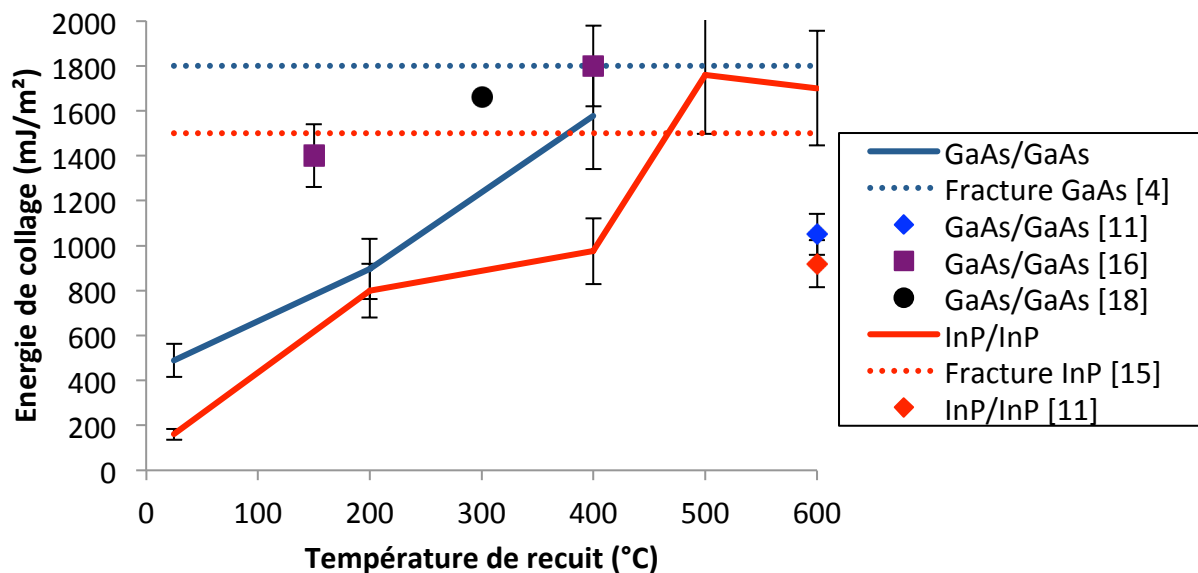


Fig. 4.22 – Energie de collages homostructures GaAs/GaAs et InP/InP en fonction de la température de recuit thermique et de valeurs de référence

Plus précisément, dans le cas InP, les valeurs enregistrées évoluent quasi linéairement passant de 160 mJ/m² à 25°C jusqu'à un maximum de 1760 mJ/m² après un recuit de 500°C. L'énergie de

fracture de l'InP étant fixée autour de 1500 mJ/m^2 , nous pouvons dire que notre interface est reconstruite. A 600°C , une tendance à la baisse est notée (mais les incertitudes des mesures à 500°C et 600°C se confondent), possiblement due à la décomposition trop importante du matériau qui détériore l'état cristallin. A de telles valeurs les surfaces d'InP (et donc interface induite) se dégradent en effet fortement. Enfin, comme indiqué précédemment, la qualité de notre procédé est supérieur à ce qui est présent dans la littérature où une mesure à 920 mJ/m^2 est reportée après un recuit de 600°C [11]. Cette valeur est plus de deux fois moins importante que la notre et est atteinte dès 400°C .

Dans le cas GaAs, la même tendance est observée, même si nous n'avons pas pu mesurer de points au delà de 400°C . Sans flèche significative, les substrats cassent avant ouverture du collage ce qui est la trace d'une énergie très importante, supérieure à celle nécessaire pour fracturer le substrat massif. Dans ce sens, l'on note une évolution de 490 (25°C) à 1576 mJ/m^2 , proche de la limite de fracture donc signe d'un collage quasiment reconstruit. Ces valeurs sont bien meilleures que celles de l'étude de Shie et al. (cf. cas InP/InP) [11] et sont proches des collages de Jackson et al. (1660 mJ/m^2 après un recuit de 300°C) qui utilise une préparation de surface soufrée [18].

Dans les deux cas, des mécanismes de collage similaires permettent de former des liaisons covalentes fortes. En référence aux précédentes analyses, il est difficile de préciser si la fermeture de l'interface entraîne le départ de l'eau, ou si le départ de l'eau incite la fermeture de l'interface de collage. Bien que ces mécanismes sont sans doute concomitants, il serait intéressant d'étayer les mesures avec de nouvelles caractérisations RRR et FTIR. Dans tous les cas, cette étude est en accord avec le cas du collage Si/Si où, il a été montré que la densité d'interface et l'énergie de collage sont liées et évolue dans le même sens [5].

2.6 Comportement électrique

Concluons l'étude des homostructures avec l'évolution de leur comportement électrique selon le budget thermique appliqué. Une synthèse des résistances d'interface associées est présentée sur la figure 4.23 avec une comparaison avec la littérature et le cas hétérostructure. En configuration InP/InP, et pour un dopage de 10^{18} cm^{-3} , il a été impossible de réaliser un dispositif pour l'échantillon collé à température ambiante. Toutefois dès 200°C et jusqu'à 600°C , la résistance d'interface extraite est non seulement faible (autour de $2\text{-}3 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$) mais aussi étonnement constante avec un comportement toujours ohmique. A partir de 400°C , nous pouvons considérer une interface suffisamment reconstruite pour obtenir cette conductivité. A 200°C , avec la présence d'une couche oxydée (cf. mesure TEM de la partie 2.3.1), une conduction assistée par effet tunnel doit être à envisagée. De manière totalement différente, la résistance d'interface du collage GaAs/GaAs évolue fortement passant de $4,26.10^5$ à $8 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ de 25°C à 600°C . Le comportement ohmique de l'I(V) associé est noté à partir de 500°C , tandis que cette caractéristique se dégrade à nouveau après un recuit à 700°C . Là encore, la température élevée tend à dégrader la surface du III-V ce qui peut expliquer cette diminution de performance. Dans tous les cas, le comportement électrique de ces matériaux évolue profondément sur toute la gamme de température étudiée sans jamais descendre aussi bas que dans le cas InP. L'écart est d'autant plus net qu'avec des dopages plus importants que ceux de l'InP ($4.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le GaAs

ici), ces substrats doivent être bien plus conducteurs que pour l'autre matériaux. L'interface doit donc agir au premier ordre dans la conductivité de ces empilements qui sont alors dépendants des modifications de l'oxyde de surface/interface comme nous verrons dans la prochaine partie.

Pour conclure ce paragraphe, nos mesures de résistances sont comparables à celles de la littérature [11], [18], pour des dopages comparables, de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Elles sont, par contre, légèrement supérieures à celles issues du collage hétérojonction (atteignant $1,7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 500°C) mais pour des dopage autour de $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

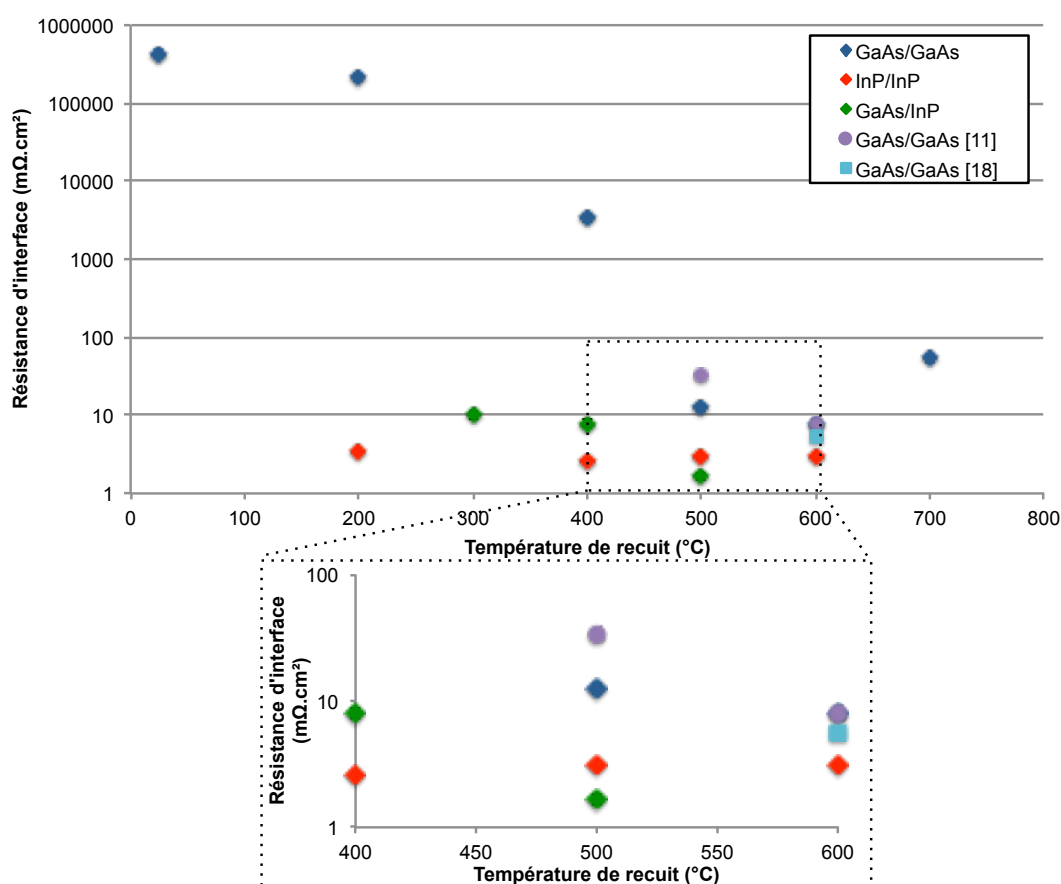


Fig. 4.23 – Résistance d'interface de collages homostructures GaAs/GaAs et InP/InP en fonction de la température de recuit thermique et comparaison avec les valeurs de référence et de la littérature

2.7 Résumé et recommandations

2.7.1 Mécanisme de fermeture de l'interface InP/InP

A notre connaissance, il n'existe pas d'étude suffisamment exhaustive du collage InP/InP. Pourtant son intérêt est évident tant il permet de comprendre le comportement de ces surfaces III-V non libres. Sur la figure 4.24, nous résumons nos différentes caractérisations pour suggérer un possible mécanisme de fermeture. En fonction de la température de recuit de consolidation

(jusqu'à 500°C), l'empilement InP/InP suit une évolution régulière sans comportement erratique : aucun dégazage ou décollement (SAM), variation linéaire de l'énergie de collage, valeur stable de la résistance d'interface, etc. Entre la température ambiante et un recuit de 200°C, l'eau emprisonnée a tendance à réagir avec le matériau (départ mesuré par RRR) pour former une interface d'oxyde amorphe (TEM) majoritairement composée d' InPO_4 , puis de In_2O_3 en part négligeable (EDX et XPS). Ce mécanisme d'oxydation perdure jusqu'à une limite vraisemblablement située entre 360° (température de congruence) et 400°C (RRX). L'eau doit être alors entièrement consommée et laisse place à une deuxième phase où c'est l'oxyde qui se réduit jusqu'à 500°C (RRX, XPS & EDX). L'interface est ainsi totalement reconstruite (TEM) et son énergie de collage est équivalente à l'énergie limite de rupture du matériaux massif (1760 mJ/m^2). Notre procédé de collage est donc performant. Il est d'ailleurs avantageux que le comportement électrique affiché soit stable et autour du $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ quelque soit la nature de l'interface (film mince d'oxyde ou zone reconstruite). Ce point sera analysé dans le chapitre 5 de la thèse pour proposer un modèle de conduction en fonction de l'état de la jonction. D'un point de vue du procédé, des tests complémentaires seraient pertinents pour diminuer la contrainte en termes de traitement thermique et de dopage tout en maintenant l'état de reconstruction et les performances du collage à 500°C.

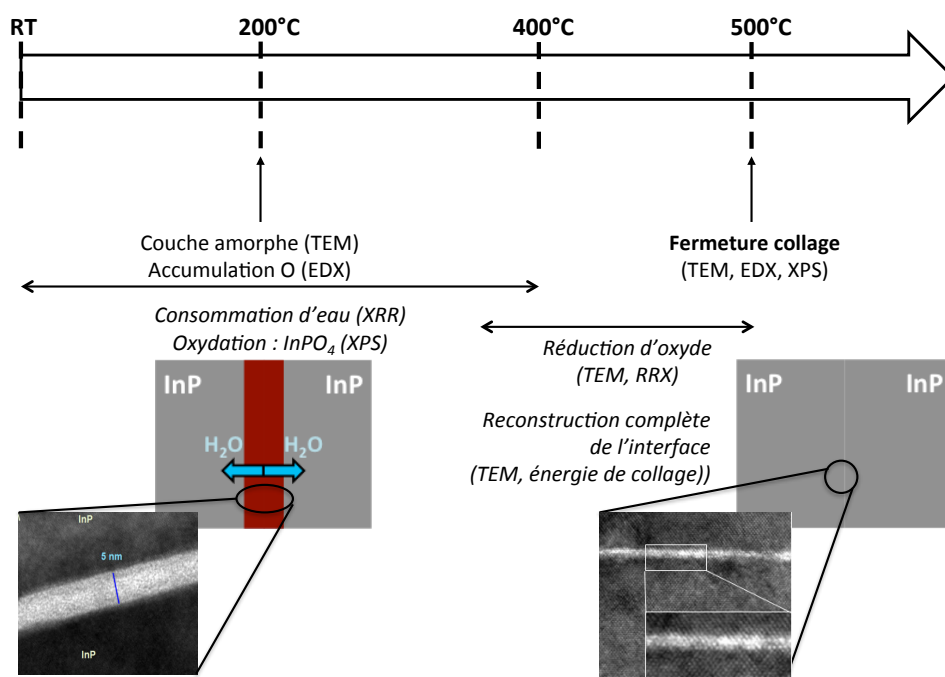


Fig. 4.24 – Hypothèses de comportement pour le mécanisme de collage InP/InP

2.7.2 Mécanisme de fermeture de l'interface GaAs/GaAs

Le collage GaAs/GaAs a déjà été étudié dans certains travaux de la littérature. Sa capacité de reconstruction et les performances associées sont pourtant plus difficiles à comprendre que celles de l'homostucture basée sur l'InP. Nous proposons, en figure 4.25, un résumé de notre étude pour envisager des pistes de compréhension de son mécanisme. Il faut noter, d'abord, qu'aucun phénomène de dégazage ou de décollement n'est enregistré (SAM). Nous vérifions, encore une fois et de manière indirecte, qu'une faible quantité d'eau doit être enfermée et ne

dégrade pas significativement l'interface. Néanmoins, les monocouches présentes suffisent pour promouvoir un mécanisme d'oxydation et générer, dès 200°C, une couche continue et amorphe de Ga_2O_3 (TEM, EDX, XPS et comme attendu dans la littérature du chapitre 2, partie 1.4.2). Ce phénomène se poursuit jusqu'à consommation totale de l'eau, possiblement autour de 400°C. A mesure que la température augmente un deuxième mécanisme peut prendre le pas ou s'ajouter : il s'agit de la fragmentation de cette couche d'oxyde en précipités (TEM). Aucune réduction d'oxyde n'est envisagée ici (signaux XPS identiques entre 200°C et 500°C), mais plutôt une concentration en certaines zones qui permettent la reconstruction d'autres. Cette profonde évolution morphologique n'empêche pas la consolidation de l'homostucture dont l'énergie de collage pourrait dépasser 1600 mJ/m^2 à 500°C, soit une valeur très proche de celle de la limite de fracture du matériau massif. Malgré une vision perturbée de l'interface, il s'agit donc d'un bon indice témoignant de la qualité du collage. Pareillement, la mesure de la résistance d'interface est un bon indice de cette évolution en passant de $4.10^5 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ à $8 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$! Actuellement d'autres analyses sont attendues, il est toutefois prévisible possible que la fermeture complète de l'interface soit effective pour des budgets thermiques supérieurs à 500°C.

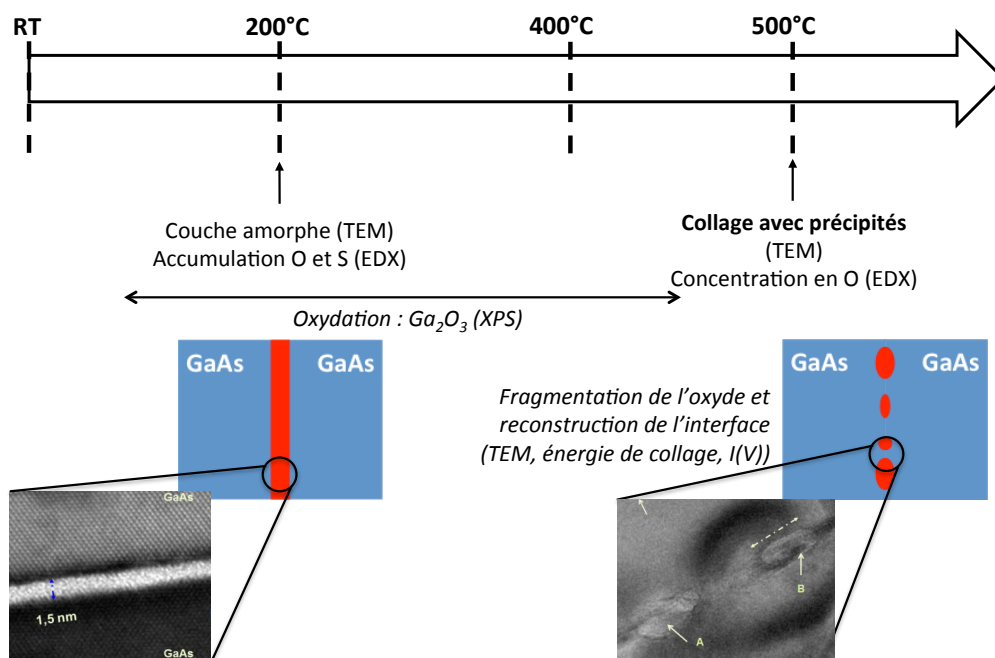


Fig. 4.25 – Hypothèses de comportement pour le mécanisme de collage GaAs/GaAs

2.7.3 Recommandation pour le collage GaAs/InP

A la fin de cette partie, nous pouvons mettre à jour notre vision du collage GaAs/InP. Les comportements de fermetures sont différents avec la température de recuit : oxydation et réduction totale du film d'interface pour l'InP, oxydation et fragmentation (sans réduction ou faible) de la couche pour le GaAs. Une évolution plus extrême est donc notée dans ce III-V lié à un oxyde moins soluble et donc moins avantageux aux températures considérées. En effet, en surface libre la desorption totale de InPO_4 est avant 500°C tandis qu'elle est au delà de 600°C pour le Ga_2O_3 (cf. partie 1.4 du chapitre 2). Or précédemment nous avons relié la flèche avec un

phénomène de relaxation lié à l'évolution du film d'oxyde d'interface. L'arseniure de gallium pourrait être à l'origine des défauts présents dans l'hétérostructure et dont la modification significative en température empêche la reconstruction complète du collage. Après un recuit à 500°C, le comportement électrique du collage GaAs/GaAs est limité par son interface et son évolution tandis que pour le collage InP/InP c'est la conductivité des substrats (moins importante que le GaAs). C'est ce qui explique sa faible évolution avec le recuit thermique. Le cas GaAs/InP est donc mixte avec un comportement électrique meilleur que les cas homostructures. On peut supposer une compétition entre les limitations de l'interface générée par le GaAs et les bénéfices apportés par la conductivité des substrats.

A l'avenir, il faudrait consolider cette vision via une étude FTIR et REX dédiée. Dans le cas GaAs, nous pourrions augmenter la température de recuit pour activer le mécanisme de diffusion/dissolution des précipités d'oxydes. Mais, s'agissant de l'hétérostructure, nous pourrions alors dégrader dangereusement les surfaces d'InP. Ce n'est pas non plus souhaitable d'un point de vue économique (recuit plus haut, donc plus long et plus énergivore). Pour définir un procédé maîtrisé et répétable pour l'application photovoltaïque, l'enjeu est alors de limiter cette variabilité amenée par le GaAs sans appliquer un traitement thermique plus important. La dernière partie de ce chapitre a justement pour objectif de proposer un nouveau procédé de collage répondant à cette problématique.

3 Collage avec oxyde

3.1 Principe et motivation du collage avec oxyde contrôlé

Au travers de l'étude de l'hétérojonction GaAs/InP et des homojonctions GaAs/GaAs et InP/InP, nous avons pu entrevoir les difficultés liées au collage de surfaces aux comportements hydrophiles. Pourtant, même avec nos précautions, la présence d'eau à l'interface est inévitable et génère des défauts et oxydes d'interface néfastes à la conduction électrique. En fonction du traitement thermique appliqué, l'évolution de la reconstruction cristalline de la jonction est non reproductible et donc non prévisible. Nous avons vu dans le chapitre 2 (cf. partie 2.3) que d'autres types de mise en contact étaient envisageables comme celles par activations de surface (faisceau d'ions, hydrogène atomique ou réduction d'oxyde). Elles ne peuvent toutefois pas être utilisées à l'échelle industrielle.

Nous nous retrouvons donc avec un oxyde d'interface quasiment natif, par nature de moins bonne qualité cristalline qu'un oxyde thermique. Il est connu pour être à l'origine d'effets électriques parasites à la surface des III-V qui affectent les performances et la fiabilité des dispositifs électroniques [21]. La compréhension et la maîtrise des oxydes est donc un enjeu majeur dans l'industrie de la microélectronique. Partant aussi du constat de disparition de l'oxyde (InP) et de sa fragmentation (GaAs), l'oxyde peut être vu comme limitant quand il n'est pas contrôlé mais, à l'inverse, comme un nouveau degré de liberté pour imaginer d'autres procédés de fabrication et d'autres dispositifs électroniques. Nous proposons donc une option radicalement opposée, aux procédés avec nettoyage et collage in-situ. A partir de notre procédé standard, il s'agit d'utiliser un traitement B qui laisse un oxyde en surface des plaques avant la mise en contact de celles-ci. Celui-ci doit être fin (≤ 2 nm), stable et précédé d'une désoxydation (afin de retirer un précédent oxyde natif à la qualité aléatoire). Même pour une faible épaisseur, l'oxyde doit servir de passivation de surface et minimiser l'effet d'attente avant collage.

3.2 Oxydes de surface

3.2.1 Avant-propos

En général, les oxydes formés en solution aqueuse ou en atmosphère humide ne sont pas stœchiométriques, n'ont pas une composition reproductible et peuvent, à cause de la nature même de l'étape, incorporer de nombreuses impuretés. Les composés possibles sont dépendant de la température avec des mécanismes de croissances contrôlées par diffusion. Leur maîtrise peut donc être intéressante pour former une interface avec une faible densité d'états. L'étude de cette 3^{ème} partie, sans être exhaustive, a pour but d'envisager une nouvelle voie de développement avec la vision globale de l'expérimentateur du collage III-V.

3.2.2 Comportement électrique

Les propriétés électriques des oxydes stables de phosphore d'indium et d'arséniure de gallium ont été peu étudiées. Certains auteurs n'hésitent pas à les classer dans la famille des oxydes transparents conducteurs (ou TCO pour *transparent conductive oxide*) [22] même s'ils semblent présenter des résistivité de l'ordre de 10^8 - 10^9 Ω .cm [23] et de 10^{12} - 10^{13} Ω .cm [24] respectivement pour l'InP et le GaAs. Ces valeurs restent bien inférieures à celle du SiO₂ (jusqu'à 10^{16} Ω .cm) [25] mais ne permettent pas d'envisager l'utilisation de ces composés comme conducteurs. Ils sont toutefois plus avantageux que l'oxyde de silicium et, s'ils sont de qualité morphologique équivalente, intrinsèquement plus adaptés aux matériaux III-V. Leur gap sont importants, de l'ordre de 3,7 eV et 4,5 eV respectivement pour les oxydes d'InP et de GaAs. Placés à l'interface sous forme d'une couche continue, nous pouvons imaginer que ces matériaux engendrent une barrière très importante. Si elle est suffisamment fine, cela favoriserait une conduction par effet tunnel. La valeur d'affinité électronique sera, elle, discutée dans le chapitre 5 (cf. partie 1.3). Enfin, ils ont des permittivités diélectriques plus basses que les matériaux massifs : autour de 10, contre 12,9 pour le GaAs et 12,5 pour l'InP (cf. partie 1.1 du chapitre 2). Des analyses spécifiques seraient déterminantes pour statuer sur leur intérêt notamment pour clarifier leur qualité cristalline et leur uniformité de surface. L'intérêt des prochains paragraphes est de justement valider ces oxydes en condition de collage.

Tableau 4.7 – Propriétés électroniques et électriques des oxydes Ga₂O₃, In₂O₃ et InPO₄ [22]–[24]
(valeurs d'affinités électroniques utilisées dans la simulation différentes)

Oxyde	Gap (eV)	Affinité électronique (eV)	Constante diélectrique	Résistivité (Ω .cm)
Ga ₂ O ₃	4,4-4,5	5-9,5	9,9-10,2	10^{12} - 10^{13}
In ₂ O ₃ , InPO ₄	3,7	4,8-8,5	9,3-11,3	10^8 - 10^9

3.2.3 Choix du procédé d'oxydation

Pour obtenir des collages performants (c'est à dire au moins aussi bons que les références), nous proposons de générer les phases stables précédemment illustrées : InPO₄ et Ga₂O₃, respectivement pour l'InP et le GaAs. Il s'agit de provoquer directement l'état thermodynamique le plus avantageux pour bénéficier des propriétés électriques de ces composés tout en limitant leur dégradation. Les comportements cités précédemment doivent être envisagés en atmosphère confinée avec une gestion et une influence croisée des deux matériaux (comme nous l'avons présenté dans les parties 1 et 2 de ce chapitre). De plus, les dérivés attendus pourraient s'éloigner de ceux prédits par le diagramme de phase qui n'est pas fait pour l'étude d'oxydes en présence d'H₂O. Différentes options ont été plus ou moins étudiées et publiées. Si, l'oxydation thermique est la voie microélectronique la plus classique, la pulvérisation dans un plasma est aussi utilisable mais elle produit des surfaces non stœchiométriques avec des impuretés et des défauts dues à l'implantation. L'oxydation plasma engendre, elle, des surfaces perturbées avec des défauts et des implantations d'éléments. Dans

cette étude nous avons étudié les effets d'une préparation spécifique (traitement B) laissant des surfaces III-V oxydées.

3.2.4 Protocole expérimental

L'étude de collages avec surfaces oxydées se base sur le même protocole de réalisation que celui des hétérostructures classiques (cf. Tableau 4.8). Mais nous utilisons ici un traitement B laissant des surfaces III-V oxydées et stœchiométriques après avoir au préalable retiré leur oxyde natif, et à la contamination particulaire. Le procédé peut être arrêté là pour analyser les propriétés des surface obtenues (cf. partie 3.3) tandis qu'il enchaine sur les étapes standards du collage de type B avec un recuit pour former les hétérostructures. L'étude s'appuie sur des plaques 100 mm de diamètre, de type n avec des concentrations de dopages autour de $2,6\text{-}5,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $2\text{-}3,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ respectivement pour l'InP et le GaAs.

Tableau 4.8 – Protocole de réalisation des collages GaAs/InP avec oxyde d'interface

<i>Etape</i>	<i>Sujet</i>	<i>Détails</i>
1	<i>Traitement de surface</i>	<i>Traitement B</i>
2	<i>Rinçage</i>	<i>Ultra-clean eau</i>
3	<i>Nettoyage scrubber</i>	<i>Eau</i>
4	<i>Collage</i>	<i>Type B</i>
5	<i>Recuit thermique</i>	<i>Entre 300°C et 500°C/1h, rampe 1°C/min</i>

3.3 Qualité des surfaces oxydées

L'objectif de cette partie 3.3 est simple : nous devons savoir si la nature des films d'oxydes produits est compatible avec notre procédé de collage. Nous devons notamment connaître leur composition, vérifier que leur rugosité est inférieure à 3 Å RMS, que leur épaisseur cumulée ne dépassent quelques nanomètres (du même ordre de grandeur que les interfaces GaAs/InP mesurées au TEM) et qu'il sont stable dans le temps (pour supporter l'enchaînement entre la préparation de surface et le mise en contact). Nous ne reviendrons pas sur l'intérêt électrique de ces films déjà mis en avant dans les précédents paragraphes et qui n'a pas pu être caractérisé par C-V dans cette étude.

3.3.1 Nature chimique

Les signaux XPS les plus significatifs, provenant de surfaces avant et après traitement B (15 min), sont présentés sur la figure 4.26. Côté GaAs, après traitement B, nous notons la génération nette d'un mix Ga_2O_3 à 20 eV et As_2O_x à 44 eV (la nature As_2O_3 ou As_2O_5 reste incertaine) respectivement pour les pics Ga3d et As3d [26]–[28]. Les pics d'éléments III-V sont

même totalement atténués par rapport au cas avec un traitement A ce qui prouve la présence majoritaire de ces deux oxydes à la surface en proportion équivalente. Sur InP, le pic P2p reste très important quelque soit la préparation de surface. Remarquons toutefois la présence clair à 134 eV d'un signal d'oxyde. Après déconvolution, il apparaît que celui-ci peut être attribué majoritairement à l'InPO₄ (90% du signal issu de l'InPO₄ et 10% lié au P₂O₅) [29].

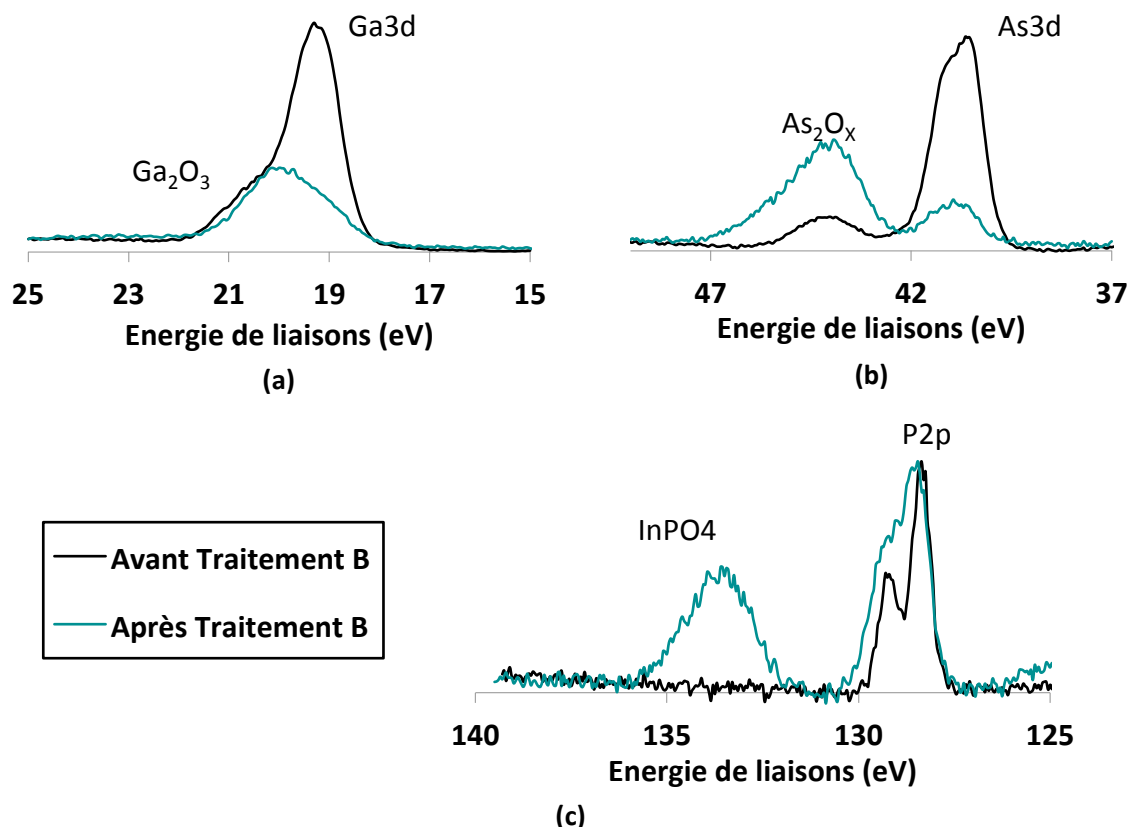


Fig. 4.26 – Signaux XPS sur surfaces III-V avant et après un traitement B pour (a) Ga3d, (b) As3d et (c) P2p

Autour de 15 min, le GaAs présente une bicouche As₂O₃ et As₂O₅ avec un oxyde Ga₂O₃ distribué (à 20 eV). Les conclusions sont aussi intéressantes pour l'InP où il est bien fait mention d'un oxyde PO_x (134 eV comme celui que nous attribuons à l'InPO₄). Nos analyses, en accord avec l'état de l'art, se rapprochent donc de notre objectif pour générer les deux oxydes stables des III-V.

3.3.2 Rugosité

A la suite, la rugosité de surface est mesurée par AFM sur substrats III-V après le traitement B (15 min) en comparaison avec de plaques sorties de boîtes (tableau 4.9). Quelque soit l'origine sa valeur est très faible, à la limite de la détection de l'outil. Elle peut être considérée comme identique, et proche de 1,7 Å, et donc convenable pour le collage.

Tableau 4.9 – Rugosité RMS enregistrées (Å)

Matériaux	Référence	Traitement B (15min)
GaAs	1,7	1,7
InP	1,3	1,7

3.3.3 Epaisseur

L'ellipsométrie est utilisée pour calculer l'épaisseur des films générés pour différents temps de traitement (0, 3 et 15 min) afin de connaître l'influence de ce paramètre sur la nature de l'oxyde. La mesure de référence (0 min), correspond à celle des plaques en sortie du traitement A. A ce niveau, la mesure d'oxyde en surface des plaques indique une épaisseur autour de 10 Å. Sachant que la rugosité de surface est établie à 1,7 Å, la valeur de cette épaisseur peut en fait correspondre à la mesure des aspérités (mesure PV pour *Pic to Valley*). Il serait pertinent d'établir un modèle multicouches prenant en compte des films « oxyde », puis « oxyde + vide » et « aspérités + rugosité du substrat » appuyé de mesure RRX et XPS résolues en angle. Mais dans un premier temps, et pour donner des premières tendances, nous nous autorisons à normaliser les mesures d'ellipsométrie des surfaces avec traitement B directement avec les mesures de référence sans oxyde : la contribution d'aspérité de 10 Å est soustraite des mesures avec des temps de traitement B de 3 et 15 min. Au final, les valeurs mesurées, compatibles pour le collage, sont très proches de celles de la littérature passant d'une épaisseur de film d'oxyde de 10 Å (3 min) pour l'InP et le GaAs à respectivement 12,9 Å et 29 Å après 15 minutes de traitement B. L'évolution suit une cinétique logarithmique. Sur l'arsenic de gallium, l'oxyde d'arsenic est composé des deux phases d'As₂O₃ et d'As₂O₅ et le Ga₂O₃ est le composé majoritaire distribué sur tout le film d'oxyde. Sur le phosphore d'indium, le PO_x prédominant est présent avec l'In₂O₃. Ces deux composés suivent des cinétiques logarithmiques. Au final, avec trois minutes d'oxydation nous arrivons à un mix Ga₂O₃ / As₂O₃ / As₂O₅ pour le GaAs et In₂O₃ / PO_x pour l'InP.

3.3.4 Stabilité dans le temps

Enfin, en reprenant le protocole de la mesure précédente (avant l'étape de scrubber), nous pouvons quantifier la tenue dans le temps des surfaces générées et notamment mesurer l'évolution de leur épaisseur en fonction du temps de traitement B (3 min et 15 min) et avec le temps d'attente (figure 4.27). Quelque soit la configuration, aucune évolution significative n'est enregistrée. La stabilité en terme de liaisons chimiques est aussi confirmée avec un signal invariant sous mesure XPS. De plus, la mesure de l'angle de goutte (non représentée ici) fait apparaître un comportement hydrophile extrême (inférieur à 5°) et constant quelque soit le temps de traitement B et le temps d'attente. Ceci est en accord avec le type de collage. Dans tous les cas, les surfaces générées via notre procédé font apparaître des comportements stables dans le temps et sont donc efficacement passivées pour être utilisable avec notre étape de collage.

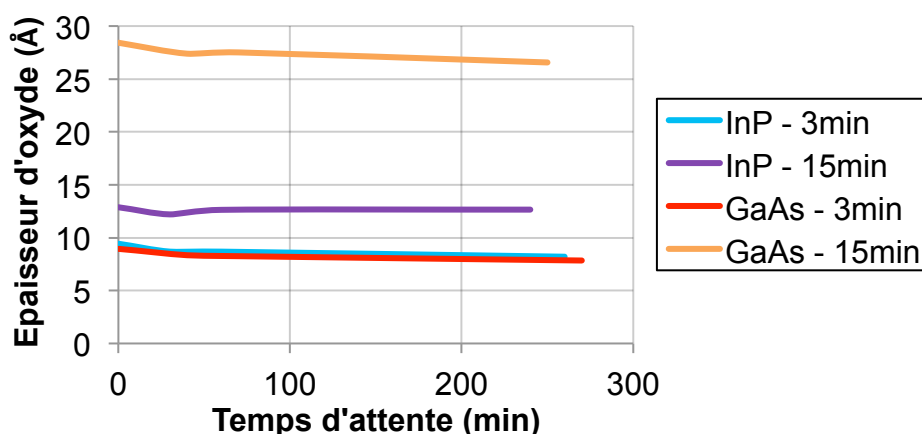


Fig. 4.27 – Mesures d'épaisseur d'oxyde sur GaAs et InP en fonction du temps de traitement B et stabilité dans le temps en fonction du temps d'attente en atmosphère salle blanche

3.4 Performances du collage GaAs/oxyde/InP

3.4.1 Morphologique

A travers différentes analyses et des points d'illustrations bibliographiques, les précédents paragraphes de cette partie ont validé l'intérêt des oxydes III-V, laissés par le traitement B, pour le collage. Il faut maintenant tester leurs influences au sein de l'empilement III-V. Avec une durée de 15 min ou 3 min, une variété de collages sont réalisés avec le procédé auparavant décrits (tableau 4.7). Dans le dernier cas, et après avoir découpé des lames d'échantillons de collage, l'interface est observée sous microscopie électronique à transmission (figure 4.28). Le profil est proche de celui d'un collage hétérostructure classique faisant apparaître une morphologie perturbée avec des défauts/précipités n'excédant pas des dimensions de 10 à 15 nm (pour une largeur de jonction entre 5 et 10 nm). La similitude se poursuit dans la composition chimique où les analyses EDX mettent en évidence la prédominance d'éléments oxygène et gallium. A première vue, le procédé de collage avec oxyde ne découle donc pas sur une dégradation majeure de la nature de l'interface.

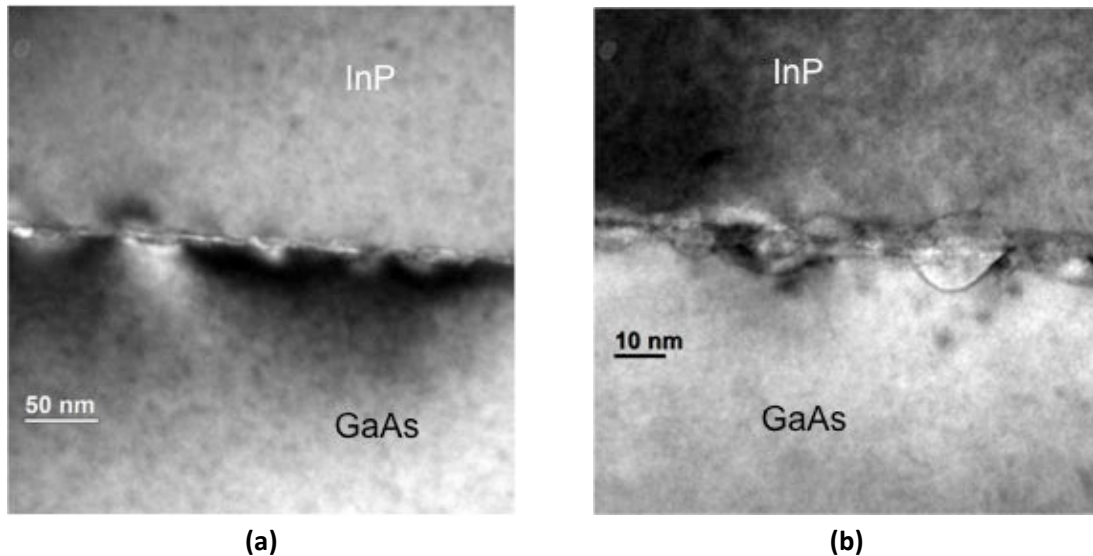


Fig. 4.28 – Observation TEM de l'interface de collage GaAs/oxyde/InP à 500°C pour des échelles de (a) 50 nm et (b) 10 nm

3.4.2 Mécanique

Le constat est similaire au niveau mécanique. Après 15 min de traitement B les structures empilées, puis recuites à 300°C, possèdent une très mauvaise tenue : l'énergie de collage est faible, à 147 mJ/m². La flèche s'élève à 450 µm, ce qui logiquement, à plus haute température, amène à des contraintes ingérables pour l'hétérostructure qui a tendance à se fracturer (cf. hypothèse de décollement/recollement de la partie 1.2.4 qui précède). Ce comportement rappelle celui des collages de type A, où la quantité d'eau emprisonnée est suffisamment importante pour provoquer une transformation profonde du film d'interface (relaxation, dégazage, etc.). Même si nous n'avons pas caractérisé tous ces mécanismes, il se pourrait que la couche d'oxyde laissée après 15 min de traitement soit trop épaisse, peut être chargée en eau, et engendrerait ce comportement non désiré. Le choix est donc porté sur un temps de traitement B de 3 min. Nos tests d'énergie de collage, donnent une valeur de 160 mJ/m², après 300°C et de 670 mJ/m², après 400°C, et sont loin de l'hétérostructure classique avec respectivement 660 et 980 mJ/m² (mesure impossible à 500°C). Ils témoignent, néanmoins, d'une réelle amélioration par rapport au premier cas avec un traitement B de 15 minutes. A ce niveau, la tenue du collage est suffisante pour l'application visée. Mieux, à 300°C, la déformation est de 12 µm comme pour l'hétérostructure classique ce qui prouve que, dans cette configuration, le nouveau type de collage a des performances proches de notre collage de référence.

3.4.3 Electrique

Terminons cette analyse avec les mesures de résistances d'interface. Elles sont résumées sur la figure 4.29 pour différentes durées de traitement B. Les temps égaux à 0 correspondent aux mesures de référence (dites « A exp » et « B exp ») avec notamment un record à 1,7 mΩ.cm² pour l'échantillon B. Pour rappel, ce dernier résultat est obtenu avec un dopage élevé (4.10¹⁸ cm⁻³

³⁾ pour les deux substrats, tandis que le collage A est composé de matériaux dopés à $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (InP) et $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (GaAs). Si la concentration de l'InP est divisée par 4, la résistance mesurée est donc multipliée par un peu plus de 2, atteignant $4,4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Pour des dopages de $2,6\text{-}5,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (InP) et $2\text{-}3,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (GaAs) les échantillons avec oxydes générés présentent des niveaux de dopage situés entre ces deux précédentes configurations. Ces structures sont issues de deux températures de recuit différentes : 400°C (point violet traité pendant 3 minute) et 500°C (point vert et rouge respectivement après 3 et 15 minute). A recuit équivalent et après 15 min de traitement B, la résistance est faible mais, tout de même d'un ordre de grandeur supérieure, proche de $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Il en est de même pour un traitement B de 3 min et un recuit de 400°C . Par contre, si la température augmente pour s'établir à 500°C , le collage présente une résistance d'interface de $4,2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, équivalente aux valeurs de référence. Nous vérifions, encore une fois, l'accord entre notre collage standard et celui incluant un traitement B de 3 min.

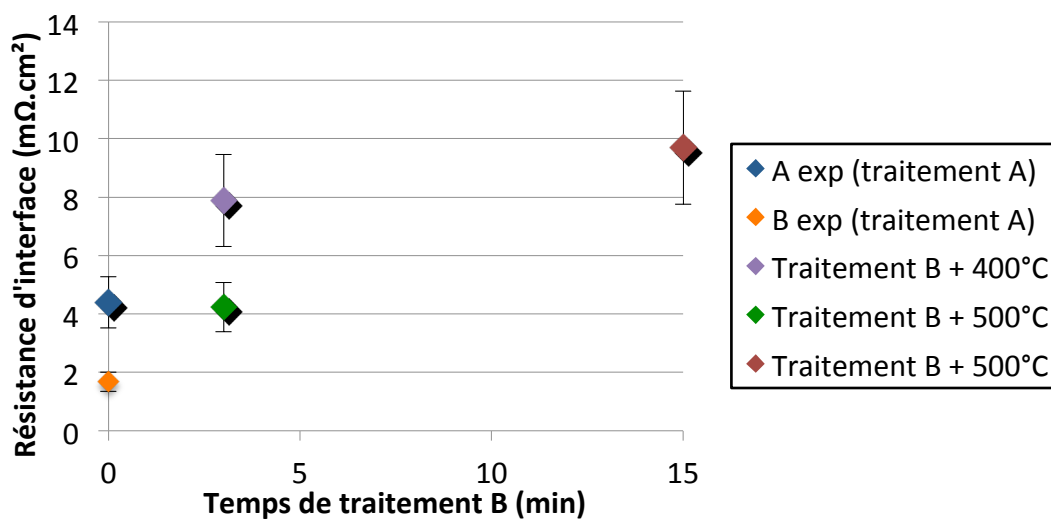


Fig. 4.29 – Résistance d'interface de collages homostructures GaAs/InP avec traitement B et comparaison avec les valeurs de référence (traitement A)

3.5 Synthèse

Dans cette troisième partie, nous proposons une solution pour gérer les oxydes d'interface de collages III-V pour un procédé hydrophile. Elle s'appuie sur un traitement B, nettoyant les plaques et laissant en surface un oxyde, suivi d'un procédé de collage de type B. La preuve de concept est illustrée au travers de différentes expériences et une étude bibliographique exhaustive : grâce à des films d'oxydes générés en 3 min, il est possible de réaliser des empilements aux performances mécaniques et électriques proches de l'état de l'art. Si de nouvelles analyses sont nécessaires afin d'optimiser ce point de procédé, les premiers résultats sont encourageants.

Nous avons montré qu'avec un temps de traitement de 3 min, un film d'oxyde de 1 nm à 1,5 nm passive efficacement les surfaces de III-V (ellipsométrie) : il s'agit majoritairement de Ga_2O_3 pour

le GaAs et d'InPO₄ pour l'InP (XPS). Ces composés correspondent aux produits les plus stables et les plus intéressants d'un point de vue électrique (grand gap et faible résistivité). Provoqués avant collage, ils limitent la génération de sous produits non contrôlés durant le recuit et donne un collage qui, après traitement à 500°C, possède un état morphologique équivalent à la référence (TEM avec précipités riches en Ga et O), pour une tenue mécanique légèrement inférieure (énergie de collage à 670 mJ/m²) et une résistance électrique du même ordre de grandeur (quelque mΩ.cm²). Ce dernier point est remarquable alors même que nos dopages sont plus faibles que ceux de nos références et que nous utilisons un diélectrique. Ce procédé, rapide et à faible coût, peut donc être intégré à un niveau industriel. Il pourrait constituer une voie d'avenir pour le collage III-V.

4 Conclusion

Au travers de ce chapitre nous avons pu présenter une phénoménologie du collage III-V pour permettre l'optimisation des propriétés de l'interface pour l'application CPV. Nous avons présenté un collage hydrophile GaAs/InP aux performances mécaniques (énergie de collage) et électriques (résistance d'interface) supérieures ou égales à l'état de l'art. A partir de ce point intéressant, nous avons pu étudier l'hétérostructure et entrevoir le rôle de l'oxyde d'interface. Des études phénoménologiques sur homostructures, ont permis de préciser cet aspect par rapport à chacun des matériaux. A 500°C l'oxyde d'InP (InPO_4) se résorbe pour reconstruire la jonction, tandis que celui de GaAs (Ga_2O_3) se précipite. Le comportement électrique est induit par les propriétés des substrats dans le premier cas (et est indépendant du recuit thermique), et par celle de l'interface dans le deuxième cas et donc du recuit thermique. Le comportement mécanique atteint des valeurs de référence avec des interfaces partiellement (GaAs/GaAs) ou totalement reconstruites (InP/InP). Performance et fermeture de collage ne sont donc pas liées nécessairement. A ce titre, le comportement de l'hétérostructure s'améliore avec la température de recuit en suivant une cinétique similaire à celle du collage GaAs/GaAs (et une morphologie d'interface identique) et en présentant une performance électrique à 500°C meilleure que le cas InP/InP. De la connaissance et la maîtrise de l'oxyde III-V découle le développement futur des filières technologiques utilisant ces composés. Dans le cas du collage hydrophile nous proposons donc trois possibilités pour répondre à cet enjeu.

La première se concentre sur le procédé de collage de la partie 1 qui pourrait être optimisé notamment sur le budget thermique appliqué. L'influence du temps n'est pas claire. De même la température de 500°C représente le seuil à atteindre et il n'est pas imaginable de monter à 600°C où la dégradation des matériaux est significative. Mais il reste une gamme de 100°C intéressante sur laquelle nous pourrions optimiser la diffusion/dissolution des précipités d'oxydes de GaAs. Cette démarche serait nécessairement appuyée par une étude FTIR et RRX dédiée pour établir un véritable mécanisme du collage GaAs/InP.

La deuxième vise à provoquer volontairement un oxyde stable au lieu de subir son apparition et sa modification durant le procédé de collage. Nous avons prouvé son intérêt avec un traitement B de 3 minutes et la mise en contact de surfaces oxydées. Les performances mesurées sont proches de nos collages de référence. Le procédé pourrait être utilisé seulement pour l'arséniure de gallium avec une étape optimisée (température, durée, etc.). Il serait intéressant d'affiner l'épaisseur de l'oxyde en même temps que sa composition (ce qui supposerait le développement d'un modèle d'ellipsométrie plus pertinent). Cette approche pourrait ne pas être restreinte à notre sujet d'étude. Elle pourrait être utilisée pour gérer différents reports de matériaux III-V, par collage sur d'autres supports (silicium, saphir, etc.), en supposant un procédé robuste et une bonne conduction électrique.

Enfin, nous savons maintenant que la maîtrise de l'oxyde se focalise, non pas sur l'InP, mais uniquement sur le GaAs. Pour notre part, nous avons choisi, dans le dernier chapitre, de mettre en perspective nos résultats expérimentaux pour établir un mécanisme de comportement électrique qui décrit la conduction à travers l'interface III-V.

Bibliographie

- [1] B. Imbert, X. Blot, T. Salvétat, E. Lagoutte, C. Lecouvey, T. Chaira, V. Larrey, C. Bridoux, F. Fournel, H. Moriceau, and V. Carron, "Mechanical Understanding of 100mm InP and GaAs Direct Bonded Heterostructure," in *Proceedings of WaferBond 13'*, 2013.
- [2] S. Timoshenko, "Analysis of Bi-Metal Thermostats," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 11, no. 3, p. 233, 1925.
- [3] C. D. Thurmond, "GaAs Oxidation and the Ga-As-O Equilibrium Phase Diagram," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 6, p. 1366, 1980.
- [4] M. R. Brozel and G. E. Stillman, "Properties of Gallium Arsenide, 3rd edition," *INSPEC*, Salford, UK, 1996.
- [5] C. Ventosa, "Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles," *Thèse*, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2009.
- [6] N. Y. Jin-Phillipp, W. Sigle, a. Black, D. Babic, J. E. Bowers, E. L. Hu, and M. Rühle, "Interface of directly bonded GaAs and InP," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 2, pp. 1017–1024, 2001.
- [7] G. Patriarche, F. Jeannes, J. L. Oudar, and F. Glas, "Structure of the GaAs/InP interface obtained by direct wafer bonding optimised for surface emitting optical devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 10, pp. 4892–4903, 1997.
- [8] L. Sagalowicz, A. Rudra, A. Syrbu, and J. Behrend, "Structure of the wafer fused InP (001)-GaAs (001) interface," *Philosophical Magazine Letters*, vol. 76, no. 6, pp. 445–452, 1997.
- [9] L. Sagalowicz, A. Rudra, E. Kapon, M. Hammar, F. Salomonsson, A. Black, P.-H. Jouneau, and T. Wipijewski, "Defects, structure, and chemistry of InP-GaAs interfaces obtained by wafer bonding," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9, pp. 4135–4146, 2000.
- [10] J. J. Dudley, "Wafer Fused Vertical Cavity Lasers," *Thesis*, University of California, Santa Barbara, 1994.
- [11] F. Shi, "Heterostructurally integrated III-V semiconductors fabricated by wafer bonding technology," *Thesis*, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2004.
- [12] S. Xie, S. Chen, W. Guo, and L. Mao, "Low-temperature direct wafer bonding of GaAs/InP," *Superlattices Microstruct.*, vol. 45, no. 2, pp. 47–53, 2009.
- [13] R. H. Horng, W. C. Peng, D. S. Wu, W. J. Ho, and Y. S. Huang, "Surface treatment and electrical properties of directly wafer-bonded InP epilayer on GaAs substrate," *Solid. State. Electron.*, vol. 46, no. 8, pp. 1103–1108, 2002.

- [14] Y. Okuno, K. Uomi, M. Aoki, and T. Tsuchiya, "Direct wafer bonding of III-V compound semiconductors for free-material and free-orientation integration," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 33, no. 6, pp. 959–969, Jun. 1997.
- [15] E. P. O'Reilly, "Properties of indium phosphide," *INSPEC*, Salford, UK, 1991.
- [16] T. Akatsu, a. Plössl, R. Scholz, H. Stenzel, and U. Gösele, "Wafer bonding of different III–V compound semiconductors by atomic hydrogen surface cleaning," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 8, p. 3856, 2001.
- [17] F. Shi, K.-L. Chang, J. Epple, C.-F. Xu, K. Y. Cheng, and K. C. Hsieh, "Characterization of GaAs-based n-n and p-n interface junctions prepared by direct wafer bonding," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 12, p. 7544, 2002.
- [18] M. J. Jackson, C. Ventosa, B. L. Jackson, and M. S. Goorsky, "Surface cleaning and passivation for direct wafer bonded III-V materials," in *Proceedings of SPCC 2011*, 2011.
- [19] T. Van Buuren, M. K. Weilmeier, I. Athwal, K. M. Colbow, J. a. Mackenzie, T. Tiedje, P. C. Wong, and K. a R. Mitchell, "Oxide thickness effect and surface roughening in the desorption of the oxide from GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 4, pp. 464–466, 1991.
- [20] N. Liu and T. F. Kuech, "Changes in interfacial bonding energies in the chemical activation of GaAs surfaces," *J. Electron. Mater.*, vol. 34, no. 7, pp. 1010–1015, 2005.
- [21] I. Kleps and C. Pavelescu, "D.c. dielectric breakdown in insulating films grown at low temperature on GaAs substrates," *Thin Solid Films*, vol. 202, no. 1, pp. L1–L4, 1991.
- [22] J. Robertson and B. Falabretti, "Electronic Structure of Transparent Conducting Oxides," *Conf. Rec. Ieee Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 496–499, 2010.
- [23] M. Yamaguchi and K. Ando, "Thermal oxidation of InP and properties of oxide film," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 9, pp. 5007–5012, 1980.
- [24] M. Passlack, E. F. Schubert, W. S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S. N. G. Chu, K. Konstadinidis, J. P. Mannaerts, M. L. Schnoes, and G. J. Zydzik, "Ga₂O₃ films for electronic and optoelectronic applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 2, pp. 686–693, 1995.
- [25] S. M. Sze and K. N. Kwok, "Physics of Semiconductor Devices, 3rd edition," *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [26] J. L. Sullivan, W. Yu, and S. O. Saied, "ARXPS and LEISS characterizations for chemically etched and ion-bombarded GaAs (100) surfaces," *Surf. Interface Anal.*, vol. 22, no. 1–12, 1994.
- [27] M. E. June and J. G. Dillard, "Effect of ion bombardment on the chemical reactivity of gallium arsenide(100)," *Chem. Mater.*, vol. 1, no. 3, 1989.

- [28] F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez, B. F. Lewis, and J. Maserjian, "Local atomic and electronic structure of oxide/GaAs and SiO₂/Si interfaces using high-resolution XPS," *J. Vac. Sci. Tech.*, vol. 16, no. 5, pp. 1443–1453, 1979.
- [29] C. S. Sundararaman, H. Lafontaine, S. Poulin, A. Mouton, and J. F. Currie, "Reactive sputtering of InP in N₂ and N₂/O₂ plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 9, no. 1433, 1991.

Chapitre 5

Simulation électrique

Introduction

L'objectif de ce dernier chapitre est d'établir un modèle électrique du collage GaAs/InP qui prend en compte son état d'interface. A cette fin, nous utiliserons les notions illustrées dans le chapitre 3 pour expliquer les résultats électriques du chapitre 4. La première partie permettra d'établir des modèles pour simuler nos résultats, après différents recuits thermiques et à température de fonctionnement ambiante. Nous verrons qu'ils peuvent être expliqués avec une charge d'interface et une conduction thermo-électronique et/ou par un film fin d'oxyde et une conduction tunnel. Pourtant ces modèles d'interfaces homogènes ont certaines limites. La deuxième partie permettra, au travers d'une étude en température de fonctionnement, de généraliser ce modèle en prenant en compte une interface hétérogène plus réaliste. Elles seront associées avec l'influence du recuit de consolidation et un critère dit de « reconstruction ». Nous proposerons les recommandations globales pour optimiser celui-ci.

Sommaire du chapitre 5

1	MODELES D'INTERFACE HOMOGENE	152
1.1	PRELIMINAIRES	152
1.1.1	ETAT DE L'ART	152
1.1.2	TRANSPORT	153
1.1.3	MODELE DE L'HETERO-INTERFACE	154
1.1.4	PROTOCOLE	156
1.2	SIMULATION	157
1.2.1	CAS HOMOSTRUCTURE	157
1.2.2	CAS HETEROSTRUCTURE	158
1.3	CONDUCTION A TRAVERS UN OXYDE	160
1.4	TEST EN TEMPERATURE	163
1.5	BILAN	164
2	MODELE D'INTERFACE HETEROGENE	165
2.1	PROTOCOLE	165
2.2	ANALYSE I(V) EN TEMPERATURE	165
2.2.1	MESURES DE CONDUCTANCE	165
2.2.2	PROPRIETES ELECTRONIQUES	167
2.2.3	REGIMES DE CONDUCTION	168
2.3	MODELE D'INTERFACE HETEROGENE	169
2.3.1	PRINCIPE	169
2.3.2	SIMULATION	169
2.3.3	COURBURES DE BANDES	171
2.4	RESUME	173
3	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	174

1 Modèles d'interface homogène

1.1 Préliminaires

1.1.1 Etat de l'art

La modélisation de l'hétérojonction dans la littérature est simpliste. Les travaux de Yang et al. introduisent un premier parallèle entre calculs numériques et conduction dans des hétérojonctions GaAs/AlGaAs [1] : émission thermoélectronique et effet tunnel expliqueraient le comportement de la structure. D'autres travaux s'appuient sur le calcul de diagrammes de bandes théoriques comme complément d'analyse, mais sans correspondance claire avec les mesures [2]. Tanabe et al. s'attache à quantifier l'impact du niveau de dopage sur la forme de la barrière GaAs/InP pour proposer des pistes d'analyses [3]. Il apparaît ainsi que l'augmentation des dopages affinerait la barrière et permettrait une meilleure conduction par effet tunnel. Le problème c'est que la hauteur de la barrière d'interface est généralement extraite de la courbe $I(V)$ en l'approximant avec l'équation d'un courant analytique uniquement de type thermo-électronique [4], [5] qui se base sur une statistique de Boltzmann. Ces études s'appuient sur des équations qui ne sont pas valables dans le cas de semiconducteurs dégénérés [6]. En effet, pour des dopages inférieurs à 10^{18} cm^{-3} , les matériaux étudiés sont non-dégénérés et la statistique de Boltzmann peut être utilisée pour calculer la position du niveau de Fermi et la différence de potentiel à l'interface (ou *built-in potential*). Dans notre cas, les matériaux sont dégénérés (puisque le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction) et c'est la statistique de Fermi-Dirac qui est plus pertinente car l'approximation de Boltzmann n'est plus valable.

L'étude de Salomonsson met en lumière la correspondance, entre $I(V)$ de collages p-GaAs/p-InP et simulation, en supposant la présence d'une densité de charges fixes positives N_f à l'interface [7]. Elle se base sur un modèle numérique avec une statistique de Fermi-Dirac, prenant en compte une conduction tunnel et thermo-électronique. Les valeurs de densités de charges N_f , qui permettent d'expliquer la caractéristique électrique, sont comprises entre $2,6 \cdot 10^{12}$ et $5,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ selon le dopage (figure 5.1). Bien que l'origine de cette densité ne soit pas expliquée, il semblerait qu'elle augmente avec la concentration d'accepteur dans le GaAs et qu'elle sature à $5,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Les hauteurs de barrière d'interface sont alors établies à 0,05 eV et 0,12 eV, respectivement pour la bande de valence et la bande de conduction. Dans le cas n-GaAs/n-InP, la barrière, au niveau de la bande de conduction, serait de l'ordre de 0,3 à 0,4 eV, pouvant être réduite avec une préparation de surface désoxydante et passivante, un recuit de consolidation et un niveau de dopage élevé [3], [8], [5], [9], [4]. Enfin ces travaux mettent en avant le lien entre état d'interface et symétrie des caractéristiques $I(V)$. Plus le niveau de charge est important, moins les courbes sont antisymétriques. On tendra donc à minimiser ce facteur pour obtenir une conduction plus élevée avec un comportement moins redresseur. Enfin, cette conduction pourrait différer selon la nature de l'interface uniforme [10] : courant tunnel pour un collage reconstruit et courant thermo-électronique si un alliage est formé.

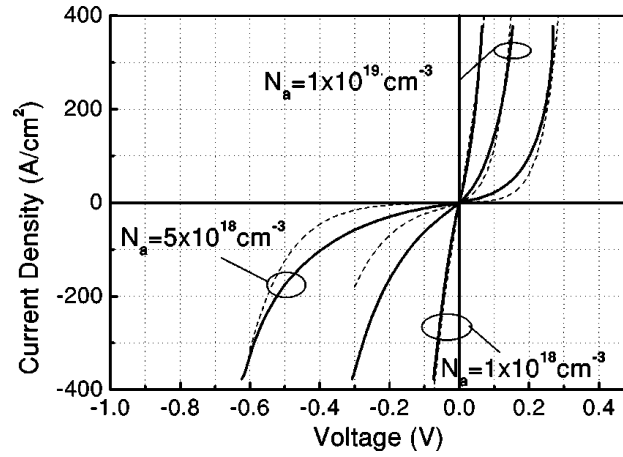


Fig. 5.1 – $I(V)$ issues de collage p-GaAs/p-InP pour différents dopages N_a de GaAs (dopage d'InP fixé à $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$) en traits pleins et courbes simulées en pointillées pour différentes valeurs de charges N_f à l'interface avec (a) $N_a=1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $N_f=2,6.10^{12} \text{ cm}^{-2}$; (b) $N_a=5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $N_f=5,5.10^{12} \text{ cm}^{-2}$; (c) $N_a=1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $N_f=5,5.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [7]

A notre connaissance, seulement quelques publications scientifiques traitent de la modélisation de l'hétérojonction. Les travaux de l'équipe de Salomonsson et al. bien que partiels, et du domaine de l'hypothèse, sont les plus intéressants. Pour préciser cette vision proposons ici, au moyen d'une simulation numérique, d'établir un lien direct entre le procédé de fabrication, état physico-chimique de l'interface et comportement électrique.

1.1.2 Transport

Nous présentons ici un modèle inédit, basé sur nos données expérimentales et sur l'outil numérique ATLAS de Silvaco [11]. La conduction en volume dans les semiconducteurs est gérée par quelques équations de base. L'équation de Poisson relie d'abord le potentiel électrostatique à la densité de charge (équation 5.1). Les équations de continuité sont ensuite utilisées pour définir le transport dans le matériau (équation 5.2). Nous distinguons notamment le régime de dérive-diffusion qui dépend du gradient du quasi-niveau de Fermi (équation 5.3).

$$\Delta\psi = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{eq. 5.1})$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \quad \& \quad \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad (\text{eq. 5.2})$$

$$\vec{J}_n = qn\mu_n \nabla E_{Fn} \quad \& \quad \vec{J}_p = qp\mu_p \nabla E_{Fp} \quad (\text{eq. 5.3})$$

avec ψ le potentiel électrostatique, ϵ la permittivité locale, ρ la densité de charge locale (somme des contributions de toutes les charges fixes et mobiles), q la charge élémentaire de l'électron, et pour, respectivement les électrons et les trous, n et p leur concentration, \vec{J}_n et \vec{J}_p leur densité de courant, G_n et G_p leur taux de génération, R_n et R_p leur taux de recombinaison, μ_n et μ_p leur mobilité et E_{Fn} et E_{Fp} leur quasi-niveau de Fermi.

Au niveau de l'interface, le courant d'émission thermoélectronique (TH sur la figure 3.2 du chapitre 3) est adapté pour les semiconducteurs à forte mobilité (Si, Ge, GaAs, InP, etc.) [6]. Il dépend de la hauteur de barrière et s'active quand celle-ci est bien plus importante que kT , soit 26 meV à 300K, ce qui est notre cas avec une hauteur intrinsèque de 84 meV (cf. partie 1.2 du chapitre 3). Dans ATLAS il est couplé à l'effet tunnel (TU sur la figure 3.2 du chapitre 3) via un facteur tunnel δ , calculé sur la base de l'approximation WKB (équation 5.4 et 5.5) [6], [11]. Ce régime est lié à la nature perturbée de l'hétérojonction où des effets quantiques peuvent être présents sur une zone de quelques nanomètres de largeur. Le taux tunnel est basé sur un modèle local. Il prend en compte la forme exacte de la barrière avec une injection qui ne se fait qu'à l'interface.

$$J_n = q\vartheta_n(n_{GaAs} - n_{InP}\exp(-\Delta E_C/kT))(1 + \delta) \quad (eq. 5.4)$$

Amenant à $\delta = J_n/J_{Thermionic} - 1$ avec ϑ_n la vitesse des électrons [1].

$$\delta = \frac{1}{kT} \int_{E_{min}}^{E_C^+} \exp\left(\frac{E_C^+ - E_x}{kT}\right) \exp\left(\frac{-4\pi}{h} \int_0^{X_E} [2m_n^*(E_C - E_x)]^{0,5} dx\right) dE_x \quad (eq. 5.5)$$

avec E_x la composante énergie dans la direction x et $E_{min} = \max[E_C(0^-), E_C(W)]$ comme présenté sur la figure 5.2.

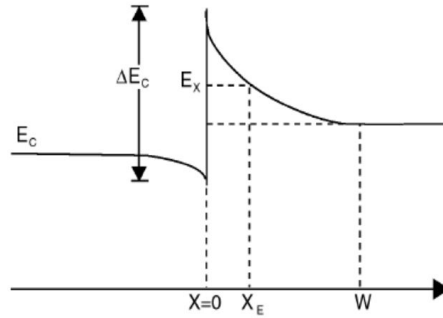


Fig. 5.2 – Diagramme de bandes schématisant une hétérojonction avec les paramètres utilisés pour le calcul du facteur tunnel δ [11]

Grâce à l'étude réalisée sur les contacts métalliques, nous considérons les interfaces métal / semiconducteur ohmiques avec une faible résistance d'interface (en comparaison de celle de l'interface de collage à analyser). Cependant la modélisation nous a été utile pour l'étude des contacts. Nous présentons donc en annexe un modèle de conduction développé pour les contacts métal / semiconducteur III-V (cf. partie 1.1).

1.1.3 Modèle de l'hétéro-interface

Après avoir introduit l'état de l'art et les notions associées à l'étude électrique de l'hétérojonction GaAs/InP, appliquons maintenant le raisonnement des travaux de Salomonsson et al. au cas n-GaAs/n-InP [7]. Ici, et dans la suite, nous faisons référence aux codes présents en annexe 3 (partie 3).

La figure 5.3 (a) présente la caractéristique électrique d'un empilement de deux substrats dopés à $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et collés avec un procédé de type A (cf. chapitre 4, partie 1.1). Nous avons vu que ce cas engendre des interfaces plus chargées en eau que le procédé B. C'est utile ici pour obtenir un comportement doublement redresseur typique de l'état de l'art et où les comportements conducteurs sont exacerbés. La présence de défauts d'interface nous écarte alors d'un cas théorique idéal (courbe « Sim – Ideal » sur la figure 5.3 (a)).

Ce comportement s'explique avec une charge d'interface négative de $6,1.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (courbe « Sim – Charge » sur la figure 5.3 (a)) du même ordre de grandeur que dans la littérature [7]. Un piège, caractérisé par un niveau discret de défaut est une autre façon de modéliser la caractéristique $I(V)$: la courbe « Sim – Piège » de la figure 5.3 (a) est ainsi obtenu avec un niveau situé à 0,38 eV en dessous de la bande de conduction et avec une densité de défauts d'interface de $6,35.10^{12} \text{ cm}^{-2}$. La résistance surfacique d'interface extraite est respectivement de 105 et 108 $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ pour les cas réalistes avec charge et avec pièges, comparé à 100 $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ pour l'expérience, soit un très faible écart relatif de 5 à 8%.

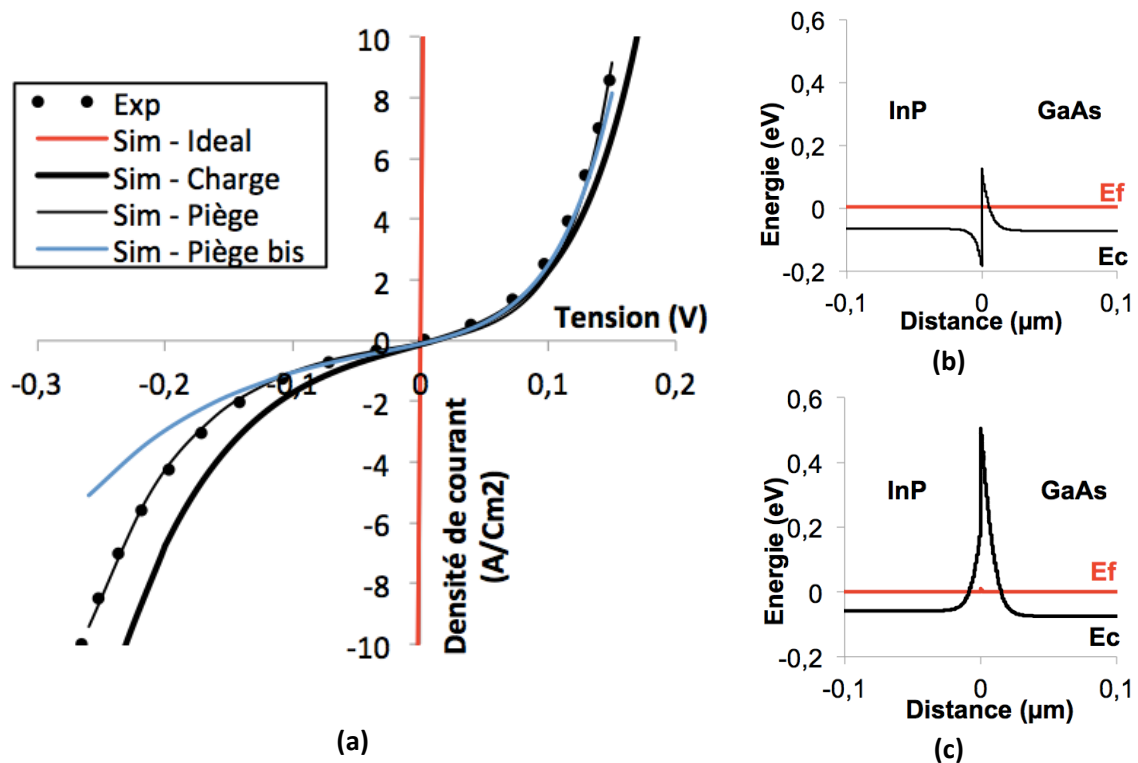


Fig. 5.3 – (a) $I(V)$ expérimentales puis simulées pour un collage n-GaAs/n-InP pour une conduction par émission thermo-électronique et effet tunnel (sauf cas « Sim – Piège bis ») et diagrammes de bande de l'hétérojonction (b) théorique (cas « idéal ») et (c) avec défauts de type piège ou charge (cas « réaliste »)

Nous devons maintenant relier les précédentes courbes $I(V)$ et les diagrammes de bandes associés (figures 5.3 (a), (b) et (c)) et les hauteurs de barrière de potentiel (tableau 5.1). La différence de caractéristique $I(V)$, entre le cas « idéal » et avec « réaliste », s'explique par la hauteur et la largeur de la barrière qui contraint la conduction des porteurs. Si dans le premier cas, celle-ci s'élève à 0,12 eV, elle monte à 0,5 eV dans la seconde situation avec charges ou pièges d'interface. La valeur de 0,5 eV est plus importante que dans la littérature (cf. partie 1.4

du chapitre 3). Cela s'explique par une simulation de la conduction avec une composante de courant thermo-électronique (ref. TH) et une composante de courant tunnel (ref. TU) alors que les papiers précédents ne prennent en compte que la première composante. Ceci s'explique avec la forme du diagramme de bande. Dans le cas d'une conduction thermo-électronique pure, et après avoir ajusté la densité de défauts avec l'expérience (avec une densité de $4,9.10^{12} \text{ m}^{-2}$), la hauteur de barrière est calculée à 0,37 eV en accord avec les travaux sur le sujet [8], [5], [9], [4]. Dans le meilleur des cas, nous obtenons la courbe bleue sur la figure 5.3 (a) (dite « Sim-Piège bis ») qui présente un écart marqué avec l'expérience en polarisation inverse. En fait, en polarisation inverse à -0,5 V, les porteurs circulent de l'InP vers le GaAs et interagissent avec une barrière plus grande qu'en polarisation directe (flux d'électrons du GaAs vers l'InP à 0,5 V). La hauteur de celle-ci est de 0,36 eV contre 0,28 eV en direct rendant indispensable l'effet tunnel pour assister la conduction. En intégrant les deux types de conduction, nous obtenons la courbe noire qui suit bien la caractéristique expérimentale et qui correspond à une hauteur de 0,5 eV, plus importante que dans l'état de l'art.

Tableau 5.1 – Hauteurs de barrière de conduction du collage n-GaAs/n-InP (eV)

Conduction	Sim - Idéal	Sim - Réaliste
TH+TU		0,5
TH	0,12	0,37

1.1.4 Protocole

Le 3^{ème} chapitre a permis d'introduire les outils d'analyse nécessaires pour étudier les mécanismes de conduction des collages III-V. Nous avons introduit ce chapitre avec l'édification d'un premier modèle. Celui-ci va servir de base pour analyser les résultats du chapitre 4 afin d'expliquer les mécanismes qui les régissent en fonction de l'état physique de l'interface. Par simplicité de lecture, nous présentons, dans la suite de cette partie 1, les valeurs des résistances d'interface expérimentales mises en parallèle avec le modèle TCAD (fichiers des codes en annexe). Ces données sont illustrées en fonction de la température de recuit de consolidation et déclinées avec les diagrammes de bandes et les paramètres d'ajustement associés (charge, épaisseur, etc.).

Précisément, nous avons vu que, quelque soit la nature du collage, l'interface peut se classer selon trois catégories :

- Film diélectrique mince et uniforme associé à un mécanisme de diminution de l'épaisseur d'interface (collage après un faible recuit) ;
- Zone reconstruite où le raccord de maille est effectif (collage InP/InP et régions locales des collages GaAs/GaAs et InP/GaAs avec un budget thermique suffisant) ;
- Précipités larges et distribués après une fragmentation de l'interface (collage GaAs/GaAs et GaAs/InP après un recuit suffisamment haut).

Deux modèles d'interfaces homogènes sont présentés ici pour comprendre les comportements des collages du chapitre 4, et pour une température de fonctionnement donnée (température

ambiante). Le premier modèle, déjà introduit, cherche à simuler l'influence des précipités soit par une charge soit un niveau discret de défauts. Il s'applique sur des collages issus du procédé B qui présentent un taux de défauts de précipités réduit. Leurs courbes $I(V)$ suivent donc un comportement quasiment ohmique avec des résistances surfaciques d'interface plus faibles que celles présentées sur la figure 5.3. Nous préférons utiliser le paramètre de densité de charges, plus simple que ceux associés au niveau de défauts (« niveau d'énergie » et « densité »). Nous verrons que les hauteurs de barrière d'interface sont également plus faibles. Elles ne justifient pas l'activation d'un courant par effet tunnel. La simulation s'appuie donc sur une conduction thermo-électronique et est appliquée aux cas hétéro (cf. partie 1.2.1) et homo structures (cf. partie 1.2.2) qui ont suivis le même procédé de collage de type B. Un deuxième modèle est présenté avec un oxyde d'interface et simulé sur les collages hétérostructure avec et sans traitement B et s'appuie sur une conduction par effet tunnel à travers le diélectrique (cf. partie 1.3).

1.2 Simulation

1.2.1 Cas Homostructure

Ce cadre d'analyse est appliqué aux homostructures InP/InP et GaAs/GaAs. Ils présentent des configurations de dopage respectivement de $1.10^{18} / 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $4.10^{18} / 4.10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Les résistances expérimentales et simulées avec leur densité de charges associée sont visibles sur la figure 5.4. Les diagrammes de bandes correspondant sont sur la figure 5.5. Dans le cas avec InP, il est d'abord notable qu'une variation réduite de la résistance correspond à une évolution faible de la charge, autour de $-4.10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Quel que soit la nature de l'interface (avec film mince d'oxyde à 200°C ou reconstruite à 500°C), son comportement électrique peut s'approximer avec une charge d'interface faible et donc produire une faible résistance. Une interface III-V reconstruite, et donc sans défaut, n'équivaut pas à une jonction théorique parfaite. Une charge est toujours présente, par exemple due aux dislocations liées aux raccords de mailles et produit une barrière d'interface de 0,3 eV (plus faible que le cas hétérostructure).

Dans le cas GaAs/GaAs l'évolution de la charge d'interface est très importante passant de $-1,24.10^{13}$ à 25°C à $-9,6.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ après un recuit à 600°C. La barrière résultante passe de 0,6 eV à 0,3 eV (similaire au cas InP comme pour la valeur de la résistance). Cette dernière valeur est moins importante que celle présente dans la littérature pour un nettoyage identique et un recuit à 600°C (0,6 eV après 2 min de traitement) [12]. La durée plus importante du recuit est donc bénéfique. A ce niveau, nous pouvons d'ailleurs constater que la présence de zones bien collées ne garantit pas forcément une bonne conductivité. Notre simulation prouve que nos meilleures performances électriques sont associées à une discontinuité d'interface plus petite que l'état de l'art permettant le passage préférentiel des porteurs.

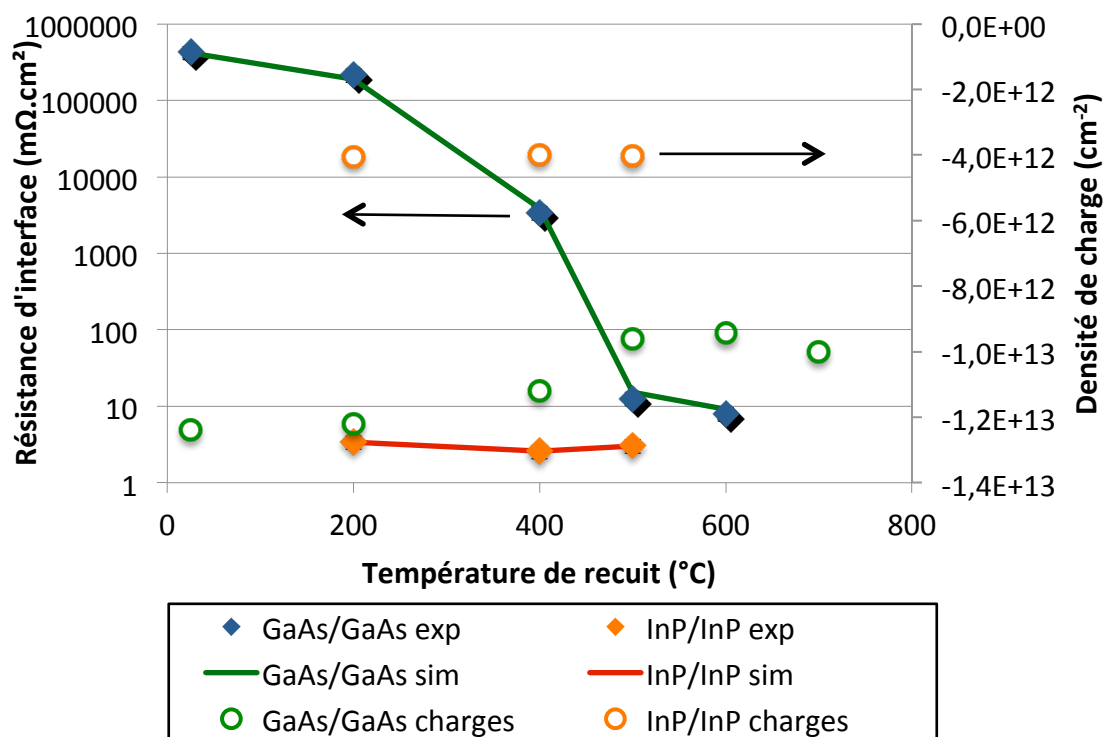


Fig. 5.4 – Résistances d'interface expérimentales et simulées des collages GaAs/GaAs et InP/InP et charges associées

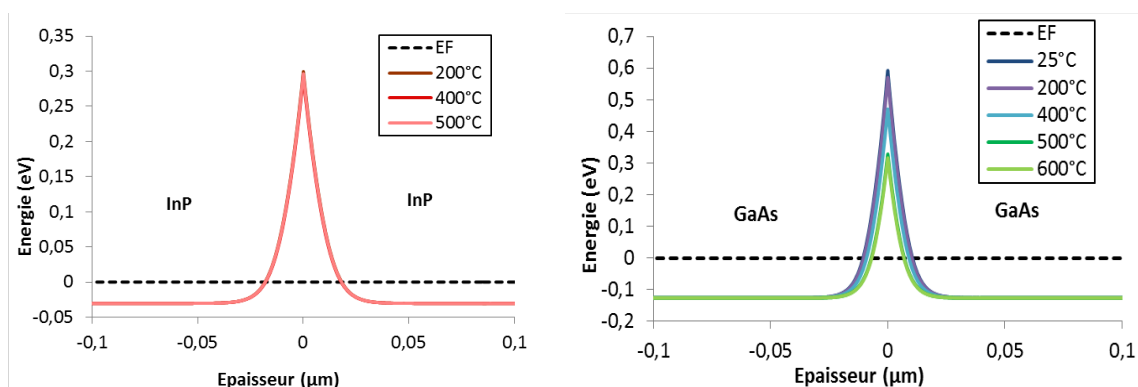


Fig. 5.5 – Diagrammes de bandes simulés de la jonction GaAs/InP à 0V avec charge d'interface et pour différentes conditions expérimentales (température de recuit et niveau de dopage)

1.2.2 Cas hétérostructure

Nous présentons sur la figure 5.6 les résistances d'interface de deux collages de références (A et B, déjà introduit précédemment) et les résultats simulés après trois températures de recuit : 300°C, 400°C et 500°C. Rappelons que le deuxième échantillon est composé d'un substrat d'InP plus dopé que le premier (pour le couple GaAs/InP respectivement 4.10^{18} / $1.1.10^{18}$ cm⁻³ et 4.10^{18} / 4.10^{18} cm⁻³). Leurs caractéristiques I(V) sont ohmiques et ont

notamment déjà été présentées sur la figure 3.20 du chapitre 3 pour les échantillons recuit à une température de 500°C.

Si nous revenons à la figure 5.6, nous constatons l'amélioration de la performance avec l'augmentation de la température, liée à la reconstruction de la jonction. Selon la température du recuit, les résultats simulés sont ajustés avec une densité de charges allant de $-7,3 \cdot 10^{12}$ à $-6,9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (dite « A charges » sur le graphique 5.6) et de $-9,1 \cdot 10^{12}$ à $-7,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (dite « B charges » sur le graphique 5.6). Ces valeurs restent identiques entre 300°C et 400°C signifiant une évolution très limitée de la nature électrique de l'interface dans cet intervalle. Elles correspondent à une hauteur de barrière de 0,47 eV et une zone de charge d'espace s'étendant sur environ 21 nm (cf. figure 5.7). La densité de charge diminue par contre en passant à 500°C pour s'établir respectivement à $-6,9 \cdot 10^{12}$ à $-7,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour le collage A et B. La température plus élevée permet une reconstruction plus importante, donc une diminution des précipités, défauts et charges associés. Les hauteurs de barrière calculées sont à 0,43 eV (A) et 0,4 eV (B), cohérent avec ce que nous avons présenté dans l'introduction du chapitre.

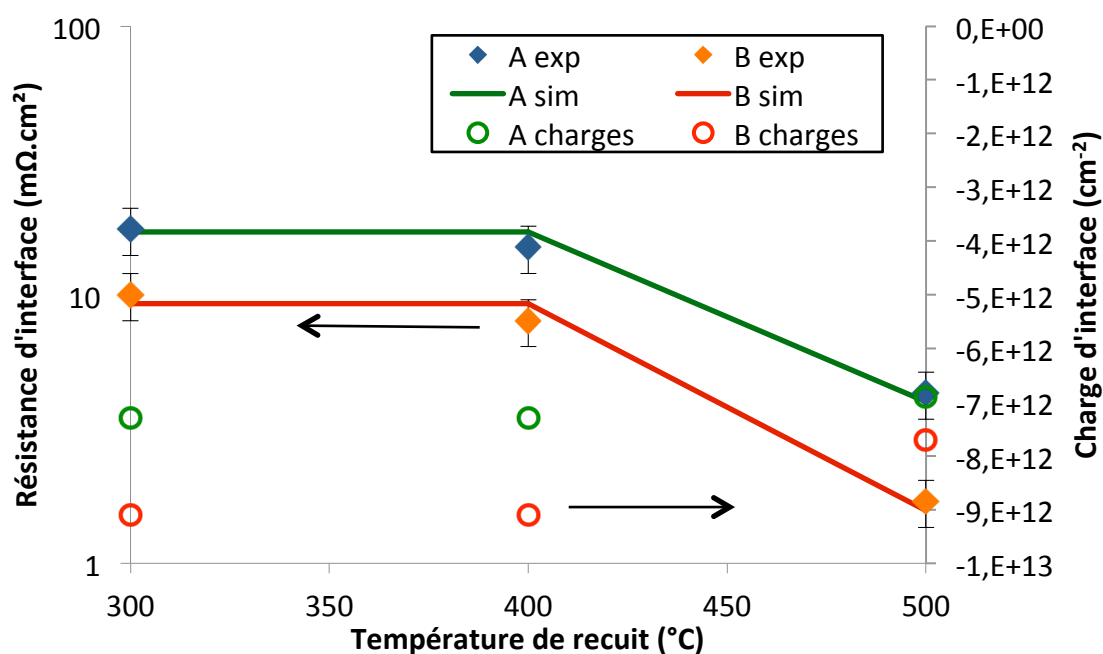


Fig. 5.6 – Résistances d'interface expérimentales et simulées de collages GaAs/InP et charges associées

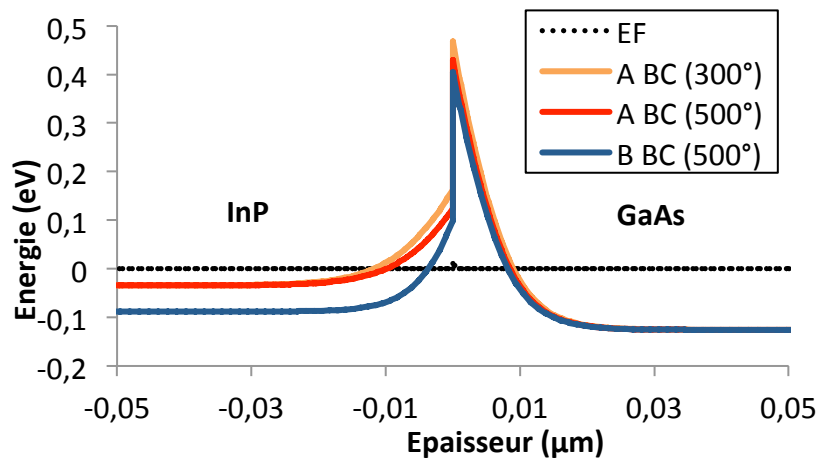


Fig. 5.7 – Diagrammes de bandes simulés de la jonction GaAs/InP à 0V avec charge d’interface et pour différentes conditions expérimentales (température de recuit et niveau de dopage)

Pour terminer, nous pouvons résumer nos résultats issus des deux précédents cas. Avec l’augmentation du recuit thermique, la charge d’interface diminue avec une évolution présentée dans le tableau 5.2, dans les meilleurs des cas. Cela permet de confirmer qu’une transformation profonde de l’interface a lieu dans le cas où le GaAs est impliqué lié à l’évolution de ses oxydes. De plus, les deux homostructures (0,3 eV) produisent des barrières plus faibles que dans le cas hétérostructure (0,4 eV). On doit ici cumuler les effets négatifs liés à la gestion des composés oxydés de GaAs et le raccord de maille cristalline plus complexe entre les deux matériaux différents. L’effet positif est que, de 300°C à 500°C, l’évolution de la reconstruction d’interface est moins importante que pour le GaAs/GaAs, sans doute facilitée par l’InP.

Tableau 5.2 – Densité de charges d’interface de collages hétérostructures et homostructures en fonction de la température de recuit

Collage	Charge max (cm^{-2})	Charge min (cm^{-2})
GaAs/InP	$-9,1 \cdot 10^{12}$ (à 300°C)	$-7,7 \cdot 10^{12}$ (à 500°C)
GaAs/GaAs	$-1,2 \cdot 10^{13}$ (à 200°C)	$-9,6 \cdot 10^{12}$ (à 500°C)
InP/InP	$-4,05 \cdot 10^{12}$ (à 200°C)	$-4,03 \cdot 10^{12}$ (à 500°C)

1.3 Conduction à travers un oxyde

Grâce à notre étude sur l’homostructure InP/InP (cf. TEM de la partie 2.3.1 du chapitre 4) et la modélisation électrique de l’interface du paragraphe précédent, nous savons que la résistance d’un collage avec couche d’oxyde uniforme peut être approximé avec la même densité de charges (de l’ordre de $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) qu’une interface reconstruite. Mais, inversement, est-il possible de passer d’une explication avec une charge moyenne à celle avec un oxyde uniforme ? La question est d’autant plus légitime que, dans le cas hétérostructure, le Ga_2O_3 est un matériau majoritairement présent à l’interface (cf. mesures TEM et XPS du chapitre 4). Ainsi, nous présentons ici un modèle d’interface basé sur la présence d’un film mince proche de l’oxyde de

gallium (cf. tableau 4.7 au chapitre 4). Ses principaux paramètres (affinité électronique à 1,02 eV, constante diélectrique à 10 et largeur de gap à 4,8 eV) sont fixés tandis que l'épaisseur et la densité de charges sont les valeurs d'ajustement. Ce modèle est testé sur les collages A et B de référence (après recuit à une température de 500°C) mais aussi sur les collages avec traitement B (après 3 ou 15 min de traitement suivi d'un recuit à 400°C où 500°C et avec des dopages de $2-3,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le GaAs et $2,6-5,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour l'InP.).

Le graphique 5.8 permet de voir la très bonne correspondance atteinte grâce à ce modèle. Quelque soit l'échantillon une densité de charges positives constante, à $1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, est présente. Elle semble être un paramètre caractéristique de l'oxyde d'interface Ga_2O_3 . Pour les résistances les plus faibles, les échantillons A et B s'expliquent avec un oxyde de 2,1 nm d'épaisseur (figure 5.9). L'empilement avec un traitement de 3 minutes et un recuit 400°C et celui avec 15 minutes de traitement de surface et 500°C de recuit ont des performances électriques similaires qui s'expliquent avec une épaisseur équivalente (2,3 nm). Par contre, pour 3 minutes de traitement B et 500°C de recuit, la résistance est très proche des références et est liée à un oxyde d'épaisseur moindre (2,1 nm). A ce niveau, nous retrouvons à nouveau l'intérêt de ce point de procédé performant. Les valeurs d'épaisseurs d'oxyde déduites sont moindres que les 10 nm issues de nos observations TEM (cf. partie 3.4.1, chapitre 4). Mais il s'agit de la modélisation d'un oxyde effectif uniforme qui donne une première approximation intéressante mais qui ne prend pas en compte la nature multiple de l'interface de collage. Nous allons améliorer cette vision dans la deuxième partie du chapitre.

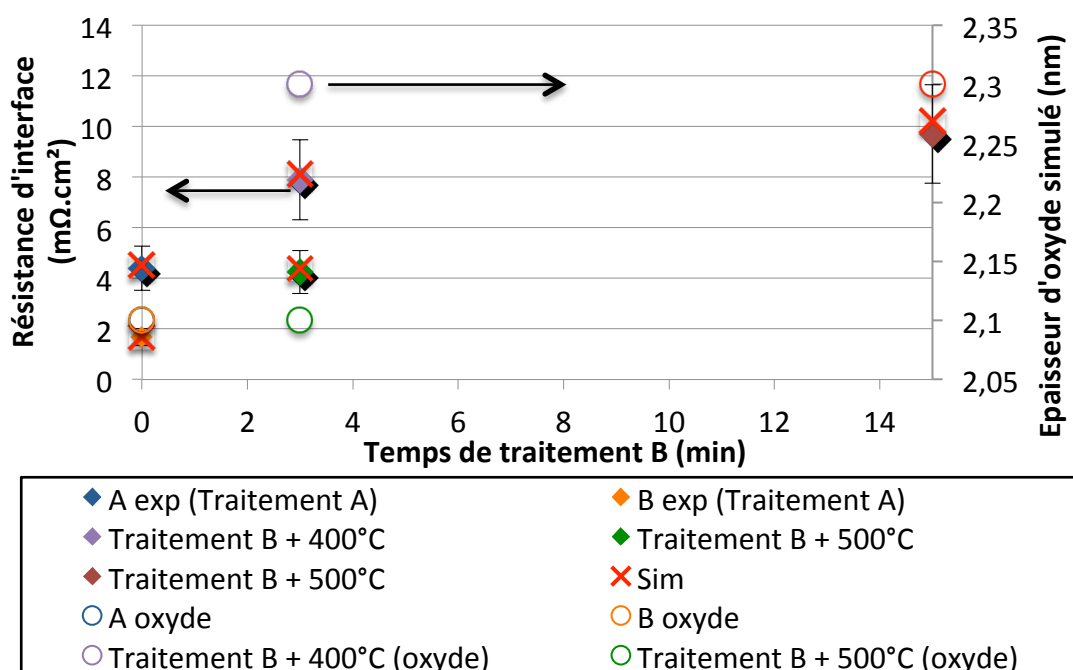


Fig. 5.8 – Résistances d'interface expérimentales et simulées du collage GaAs/InP, en fonction de conditions expérimentales et avec épaisseur équivalente de l'oxyde

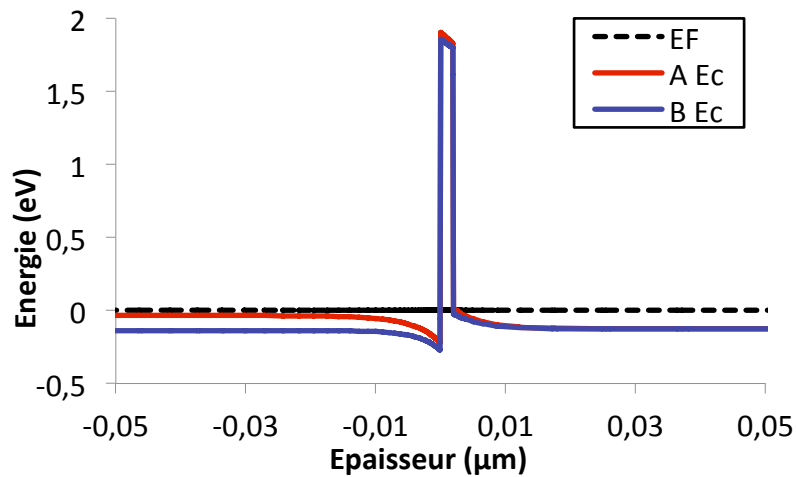


Fig. 5.9 – Diagramme de bandes simulé de la jonction GaAs/InP avec oxyde d'interface et pour deux niveaux de dopages (collages A et B)

Enfin, il est intéressant de tracer les caractéristiques $I(V)$ mesurées pour les échantillons recuits à 500°C (collage A issus du traitement A et ceux produits par le traitement B pour une durée de 3 et 15 min sur la figure 5.10). En comparant avec les courbes expérimentales issues de la figure 5.3 (a), les comportements sont moins résistifs, quasiment ohmiques et antisymétriques par rapport à l'origine. Ce dernier aspect est révélateur d'une barrière plus faible et/ou plus symétrique. A contrario, précédemment (figure 5.3), nous avons vu que la charge d'interface engendre une barrière et une courbe $I(V)$ dissymétrique. L'observation ou non d'une dissymétrie sur les courbes expérimentales pourra nous orienter dans le choix d'un modèle représentatif de l'interface.

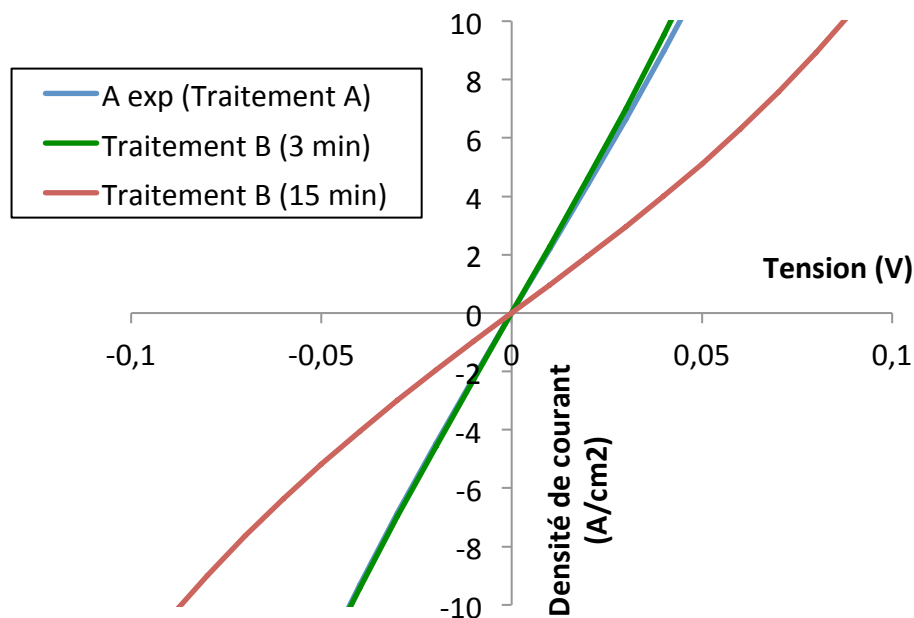


Fig. 5.10 – $I(V)$ expérimentales du collage GaAs/InP pour trois temps de traitement B (0, 3 et 15 min)

1.4 Test en température

La première partie de ce chapitre s'attache à décrire, avec succès, le comportement de la jonction avec une charge d'interface et/ou un film d'oxyde associé à une température de fonctionnement donnée. Or, à ce stade, nous pouvons nous interroger sur le modèle qui prévaut et donc le type de conduction majoritaire. Reprenant les échantillons A et B, nous ajustons le modèle avec la charge correspondant à la mesure à 25°C pour l'éprouver à une plus haute température de fonctionnement. Les mesures $I(V)$ expérimentales et simulées sont tracées sur la figure 5.11 à température ambiante et à 60°C. Le modèle, s'il décrit la conduction à une température, est incapable de faire de même pour une deuxième température. Pour l'échantillon A, à 25°C, nous obtenons une résistance d'interface de $4 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ et $0,59 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ à 60°C. Alors qu'en réalité nous avons $4,55$ et $2,86 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. Idem pour l'échantillon B où, à 25°C, nous obtenons une résistance d'interface $1,57$ et $0,247 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ à 60°C contre $1,77$ et $1,07 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ dans la réalité.

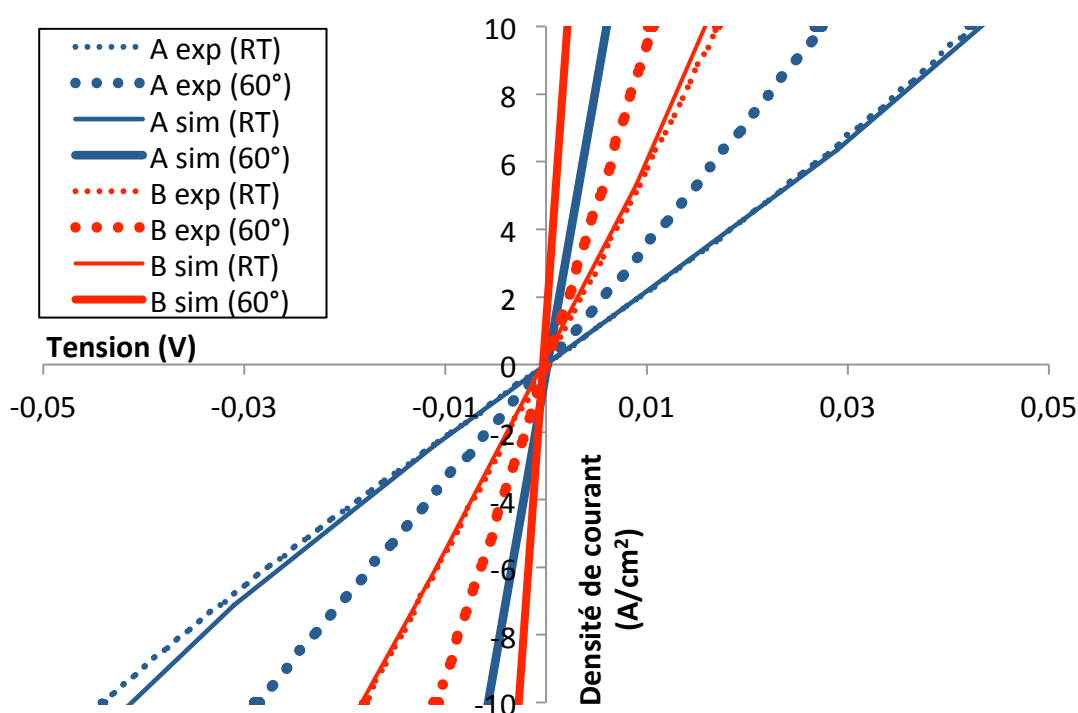


Fig. 5.11 – $I(V)$ à 25 et 60°C expérimentales et simulées du collage GaAs/InP pour deux niveaux de dopage différents

Le constat est identique pour les homostructures. Le modèle avec oxyde, lui, suit un peu mieux la caractéristique mais est très vite limité pour une plage importante de température. On observe une activation trop importante des porteurs avec la montée en température et les interfaces modélisées ne permettent pas de limiter le courant de manière complètement réaliste. Nos modèles avec des interfaces homogènes nécessitent donc d'être améliorés pour expliquer plus précisément la conduction de l'empilement.

1.5 Bilan

Cette première partie a mis en application les outils présentés dans le chapitre 3 et les concepts illustrés dans le chapitre 4. Nous avons fait un lien direct entre l'état physique d'une hétérostructure avec son comportement électrique via un premier modèle. Notre premier modèle a permis de simuler un collage atmosphérique GaAs/InP. Avec une caractéristique $I(V)$ redresseur, liée à la qualité dégradée de son interface, son comportement électrique est accentué et permet de tester de premières hypothèses. Une interface donnée comprend une quantité de défauts qui induisent une charge. Celle-ci modifie la forme de la barrière que les porteurs ont à traverser et influence donc le comportement électrique de l'empilement. Typiquement, nous avons calculé une hauteur de barrière de 0,5 eV pour un courant majoritairement thermo-électronique. L'effet tunnel assiste la conduction en inverse aux hautes tensions ($< -0,2$ V).

Par la suite, nous avons simulé les comportements résistifs de nos meilleurs collages (avec des comportements ohmiques) dans différentes configurations : GaAs/InP, GaAs/GaAs et InP/InP. Nous avons d'abord vu que le GaAs, et son oxyde, est le paramètre limitant des collages dans lesquels il est impliqué. Une température d'au moins 500°C est nécessaire pour activer sa fragmentation, diminuer le nombre de défauts, la charge d'interface et donc la hauteur de la discontinuité (à 0,4 eV pour le GaAs/InP et 0,3 eV pour le GaAs/GaAs après un traitement de 500°C). En parallèle, le cas InP/InP a montré qu'une interface avec oxyde ou reconstruite pouvait être simulée de manière identique avec une charge d'interface. Avec l'augmentation de la température de recuit, celle-ci n'évolue pas et correspond à une barrière de 0,3 eV. Le comportement résistif de l'interface n'est pas ici un paramètre limitant de la conduction de l'empilement. L'InP peut donc être vu comme bénéfique pour limiter l'influence de l'oxyde de GaAs dans le cas hétérostructure.

Pour terminer nous avons prouvé que le comportement électrique du collage produit par le traitement B peut être simulé par un oxyde de Ga_2O_3 uniforme, d'épaisseur 2,1 nm avec une charge de $1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Cela nous a permis de justifier l'intérêt du traitement pour un temps de 3 min suivi d'un recuit à une température de 500°C (avec un état d'interface et résistif aussi bon que la référence au traitement A). D'une manière générale nous avons vu aussi que tous nos collages peuvent être simulés avec ce modèle.

Au final, nous avons discerné deux cas typiques de conduction définis par :

- Une interface partiellement ou complètement reconstruite qui peut présenter des défauts. Elle est simulée par une charge négative qui définit une barrière de hauteur donnée et une conduction thermo-électronique conditionnée ;
- Une couche d'oxyde simulée par un film uniforme de Ga_2O_3 autour de 2 nm et qui impose une conduction par effet tunnel.

Ces deux modèles sont partiels et ne permettent pas de simuler le comportement électrique des collages en température. Les deux types de barrières ne sont pas suffisants pour limiter l'activation induite. Il faut établir un modèle d'interface hétérogène capable de gérer tous les cas.

2 Modèle d'interface hétérogène

2.1 Protocole

L'ambition de cette deuxième partie est d'établir un modèle général de comportement électrique du collage III-V prenant en compte les paramètres physiques de l'interface. Pour ce faire nous avons réalisé des mesures, sur les échantillons de référence (cf. partie 1.2.1), sur une large gamme de température allant de 77K (-196°C) à 393K (120°C). Il est ainsi possible de mettre en avant des mécanismes de courant préférentiels liés à d'éventuelles énergies d'activation. Pratiquement, nous utilisons un support chauffant directement intégré au bâti de mesure I(V), pour les valeurs inférieures la température ambiante. Il permet à l'enceinte de monter en température, par pas de 10K, de 293K (température ambiante) à 393K. A l'inverse, pour les températures inférieures à 25°C, nous avons utilisé un banc avec cryostat dédié. Ceci s'est fait dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du laboratoire IMEP-LAHC de Grenoble. Après une descente en température jusqu'à la plus basse valeur, nous avons pu augmenter celle-ci par pas de 30K avec une attente de 30 min à chaque fois. La mesure se réalisant avec des pointes sur le motif « traits de scie », il s'agissait de limiter la dilatation du métal qui aurait pu fausser les résultats. La consigne de température est suivie avec un thermocouple précis à 5K près. Enfin, les mesures entre les deux bâtis de mesures ont été croisées pour les températures de 273 à 313 K (3 points) afin de vérifier la pertinence des résultats. Ceux-ci se superposent et aucun phénomène d'hystérésis n'a été remarqué après plusieurs cycles de montée/descente en température.

Par commodité de présentation et pour exploiter les résultats, en parallèle de mesures I(V), nous utilisons les mesures de conductance en densité de Siemens (kS.cm^{-2}) en fonction de l'inverse de la température Kelvin (K^{-1}). Cette représentation permet d'extraire des énergies d'activation révélatrices de mécanismes ou propriétés électroniques d'interface. Par analogie avec la résistance d'interface, nous définissons la conductance d'interface comme la mesure de conductance prise à un courant proche de zéro.

2.2 Analyse I(V) en température

2.2.1 Mesures de conductance

Les mesures électriques sont présentées sous deux formes : d'abord les I(V) à 4 températures caractéristiques (figure 5.12) puis les valeurs de conductances sur toute la gamme de température (figure 5.13). Sur les deux graphiques nous remarquons l'augmentation de la conduction avec la température. Il s'agit d'une activation en température des porteurs capables de passer la barrière d'interface. Le courant est alors, selon l'énergie, limité par l'effet tunnel (FE pour *Field-effect*), l'effet tunnel assisté par émission thermoélectronique (**TFE** ou *Thermionic Field Effect*), puis par l'émission thermo-électronique pure (**TE** pour *Thermionic*). Sur le graphique 5.13, un changement de pente est également révélé autour de la température ambiante (situé autour

de $5 \text{ à } 6 \cdot 10^3 \times \text{K}^{-1}$), en dessous duquel les caractéristiques sont de nature Schottky, et au dessus duquel le comportement est ohmique. Nous détaillons les régimes possibles par la suite.

En terme de valeur de conductance/résistance, nous passons de $10 \text{ S.cm}^{-2} / 75 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ et $40 \text{ S.cm}^{-2} / 26 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ pour 77 K à $0,9 \text{ kS.cm}^{-2} / 1,11 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ et $1,76 \text{ kS.cm}^{-2} / 0,57 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ pour 393 K respectivement pour l'empilement A et B. Il est rassurant de trouver une évolution similaire pour les deux échantillons ; signe d'une interface de qualité proche. A température donnée, le décalage en termes de conductance est donc du, au premier ordre, à la différence des dopages.

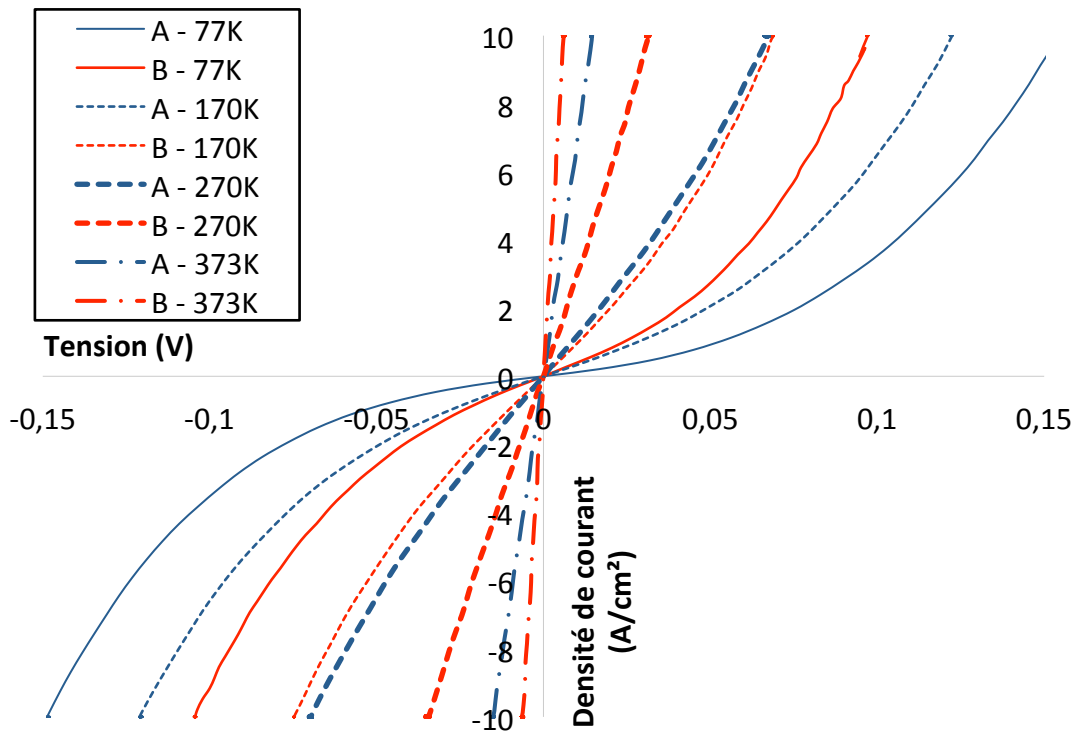


Fig. 5.12 – Mesures $I(V)$ de collages GaAs/InP pour deux configurations de dopage différentes (A et B), en fonction de la température de fonctionnement

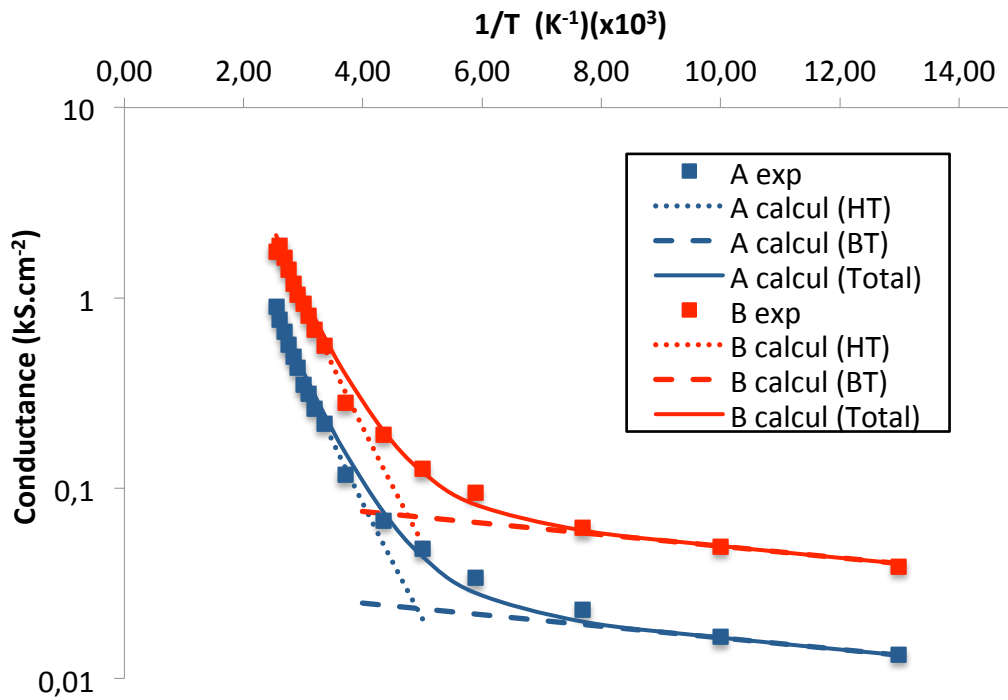


Fig. 5.13 – Conductances d’interface de 70K à 393K des collages GaAs/InP avec courbes théoriques correspondantes à basse et haute température

2.2.2 Propriétés électroniques

Les courbes expérimentales de la figure 5.13 peuvent, sur les deux régimes extrêmes à basse (77-130 K) et haute température (270-393 K), correspondre à deux droites (courbes en tirés et pointillés) qui suivent la loi d’Arrhenius (équation 5.6) ajustées avec les paramètres compilés sur le tableau 5.3. On définit donc le paramètre γ comme un régime de conduction propre à une interface donnée.

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{eq. 5.6})$$

Avec γ_0 le facteur pré-exponentiel, E_a l’énergie d’activation caractéristique, T la température et k la constante de Boltzmann.

Tableau 5.3 – Facteur pré-exponentiel et énergie d’activation issus de la conductance de collage GaAs/InP pour différentes gamme de températures

Echantillons	A		B	
Température (K)	77 – 130	270 – 393	77 - 130	270 – 393
E_a (eV)	0,007	0,145	0,009	0,147
γ_0 (kS.cm ⁻²)	0,1196	149,03	0,0488	65,55

Nous mettons ainsi en avant des énergies d'activation spécifiques de l'interface de collage GaAs/InP. A basse température cette énergie est très faible (quelques meV) et correspond à un régime faiblement influencé par la température. Les porteurs conduisent directement à travers l'interface comme dans le cas d'un régime ohmique. A haute température, ceux-ci doivent dépasser une énergie moyenne de 0,146 eV et basculent dans une conduction sans doute de type thermo-électronique où la hauteur de l'interface est le paramètre typique.

2.2.3 Régimes de conduction

La composition des deux régimes de conduction permet de décrire l'ensemble de la caractéristique (courbes points et tirets sur la figure 5.12). A haute température, l'évolution rapide est décrite par un courant thermo-électronique. A basse température, l'évolution est plus lente, de type ohmique et moins simple à expliquer. Différents mécanismes, listés sur le tableau 5.4, seraient envisageables, mais ne conviennent finalement pas à notre situation. Le courant « limité par une charge » (ou *space-charge-limited current*) est généralement utilisé dans les diélectriques et n'est pas dépendant de la température. Le mécanisme de Poole-Frankel est aussi appliqué dans des diélectriques et ne concerne pas notre étude. A notre connaissance, aucun ion n'entre également en compte. Enfin les mécanismes d'effet tunnel bande à bande (ou *band-to-band tunneling*) et assistés par des états pièges (ou *trap-assisted tunneling*) peuvent survenir avec de grandes discontinuités de bandes à l'interface, typiquement dans le cas d'une jonction pn. Ce n'est pas notre cas.

Tableau 5.4 – Mécanismes de conduction possible pour le collage GaAs/InP et raisons pour lesquelles ils n'ont pas été envisagés [6], [11]

Mécanisme	Raison
<i>Space-Charge-limited</i>	Proportionnel à V^2 donc indépendant de la température
<i>Poole-Frankel</i>	Couche diélectrique non uniforme
<i>Ionic</i>	Pas d'ions
<i>Band-to-band tunneling</i>	Pas de décalage de bande majeur
<i>Trap-assisted tunneling</i>	(généralement pour jonction pn)

C'est bien un courant tunnel qui est le meilleur candidat pour expliquer cette région comme suggéré dans une précédente étude [12]. Jackson et al. ont ainsi prouvé cette vision dans le cadre de l'homosstructure GaAs/GaAs en appliquant un modèle de Seager et al. dérivé d'une étude sur la conductivité de substrats de GaAs (valable pour des dopages de $4 \cdot 10^{17}$ à $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et dont les paramètres d'ajustement correspondent aux dimensions de la barrière (hauteur et largeur) [13].

2.3 Modèle d'interface hétérogène

2.3.1 Principe

La prise en compte de ces deux régimes de conduction (tunnel à basse température et thermo-électronique à haute température) avec uniquement une barrière d'interface générée avec une charge, ou uniquement avec un oxyde fin, n'est pas faisable. Dans un cas, et pour des barrières de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur, le courant tunnel est négligeable par rapport à l'émission thermo-électronique, et dans l'autre cas il n'y a pas d'émission thermo-électronique. Avec une démarche proche, une analyse partielle en température avait été présentée dans un précédent papier en évoquant seulement l'hypothèse d'une combinaison de régimes de conduction (essentiellement par effet tunnel) [14]. Le précédent chapitre nous a montré que cette zone est composée de plusieurs régions typiques qu'il faut prendre en compte (images TEM présentées dans les parties 1.2.2, 2.3 et 3.4.1 du chapitre 4). Nous postulons qu'elle peut se diviser en deux parties (figure 5.14) : l'une dite « fermée », l'autre avec précipités d'oxyde. La première interface peut être modélisée par une barrière engendrée par une charge (régime thermo-électronique à haute température). La deuxième interface est modélisée par un film mince d'oxyde équivalent permettant le passage par effet tunnel (régime ohmique à basse température). Nous introduisons enfin un critère α en pourcentage, qui quantifie la proportion entre les deux interfaces.

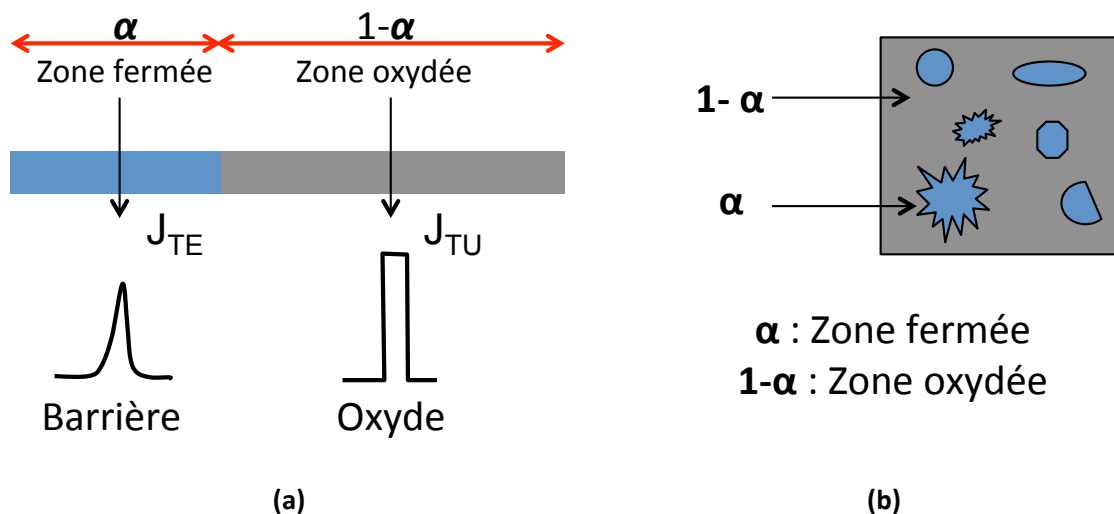


Fig. 5.14 – Schéma équivalent de l'interface de collages GaAs/InP (a) en coupe et (b) de haut

2.3.2 Simulation

Nous proposons finalement un modèle « mixte » prenant en compte ces deux types de conduction d'interface en parallèle. La commande *MixedMode* éditée par Silvaco permet de combiner les différents codes pour arriver à ce résultat qui est présenté sur la figure 5.15. La correspondance entre l'expérience et la simulation est très bonne pour les deux échantillons. Pour 3 températures caractéristiques (77, 298 et 393 K) la caractéristique $I(V)$ est aussi simulée et

mise en parallèle avec l'expérience (figure 5.16). Avec ce modèle le comportement électrique est modélisé au plus juste que ce soit en température mais également en fonction de la tension appliquée.

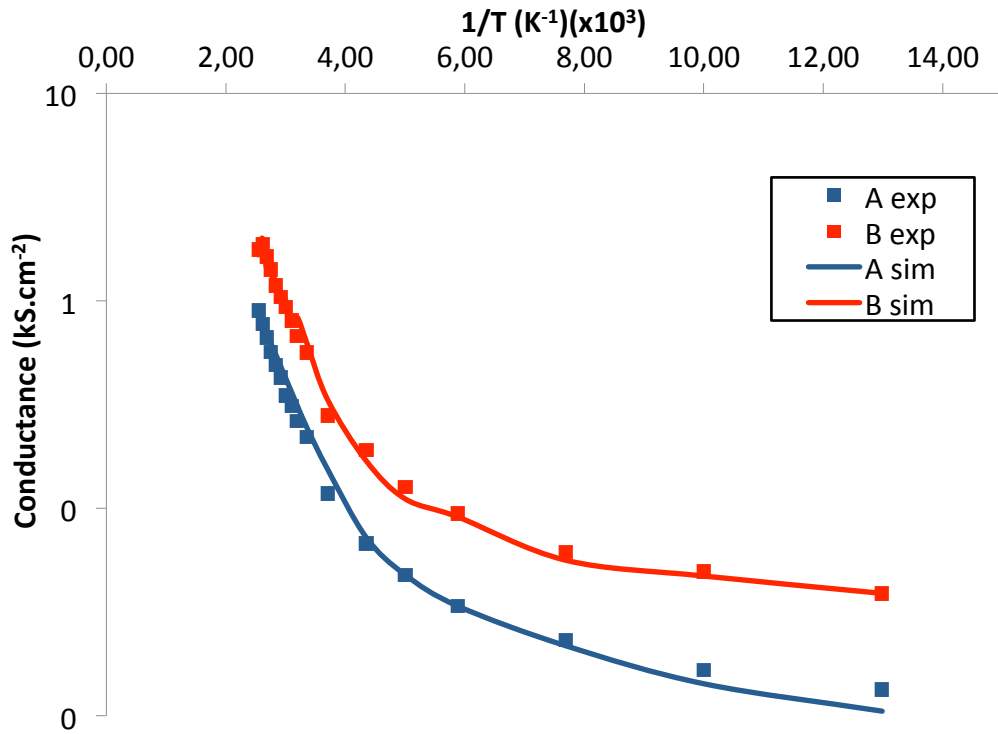


Fig. 5.15 – Conductances d'interface de 70K à 393K expérimentales et simulées des collages GaAs/InP

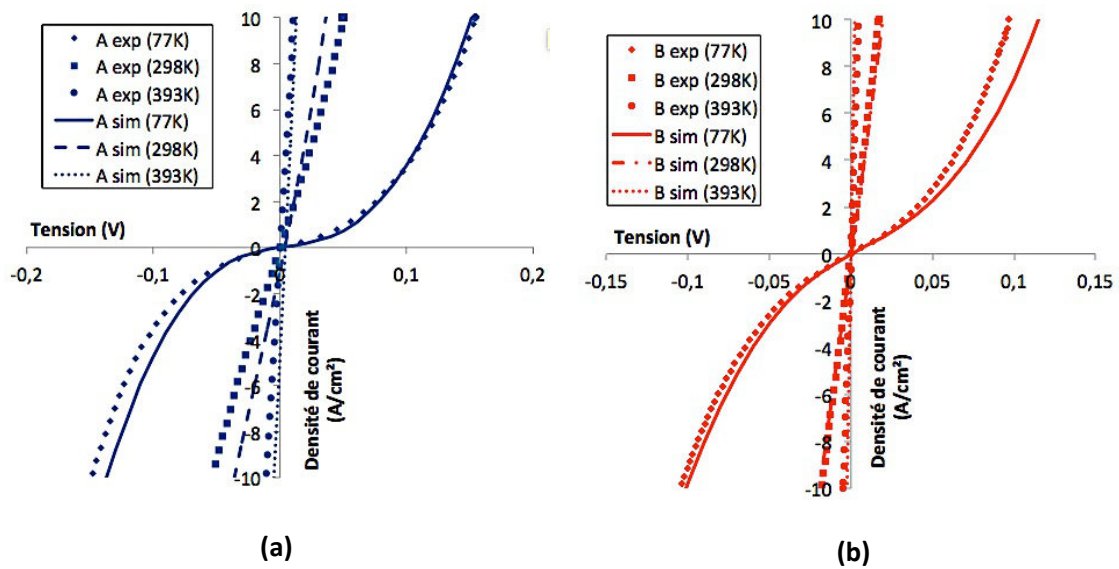


Fig. 5.16 – Mesures $I(V)$ expérimentales et simulées en fonction de la température pour le collage (a) A et (b) B

Nous listons sur le tableau 5.5 les paramètres d'ajustement. Ils sont d'abord déterminés pour les basses températures (conduction tunnel à travers l'oxyde d'épaisseur et de charge donnée), puis à haute température pour pondérer la fraction α de reconstruction et la charge de l'interface effectivement collée.

Nous notons des paramètres d'oxyde identiques entre les deux collages. C'est le signe d'une constance dans l'état de cette interface III-V, et qui correspondent aux ordres de grandeurs cités dans la partie 1.3. La charge de l'interface pour les hautes températures est également cohérente avec l'ensemble de l'étude. Le pourcentage de reconstruction est lui établi à 5% pour le collage A et B. Il s'agit d'une valeur plutôt faible mais compatible avec nos mesures TEM après des recuits à des températures de 500°C (cf. chapitre 4). A l'avenir, il serait envisageable de considérer plus que 2 niveaux d'interfaces en impliquant notamment différents niveaux de reconstruction (avec une collection de charges associées).

Tableau 5.5 – Paramètres ajustés pour le modèle mixte de l'interface des 2 collages GaAs/InP

Echantillons	A	B
<i>Q collage</i> (cm⁻²)	-4,3 10 ¹²	-6,6 10 ¹²
<i>α collage</i> (%)	5	
<i>Epaisseur oxyde</i> (nm)	2,3	
<i>Q oxyde</i> (cm⁻²)	1,1 10 ¹²	

2.3.3 Courbures de bandes

Notre modèle est unique quelle que soit la température de fonctionnement. Il se base sur deux types d'interface agissant en parallèle dont les diagrammes de bandes sont représentés sur la figure 5.17 (avec en (a) la présence d'une zone d'oxyde et en (b) la présence d'une zone fermée avec charge d'interface) à 3 températures caractéristiques : 77, 198 et 393 K. Logiquement aucune variation n'est notée sur l'interface elle-même. Par contre les niveaux de Fermi des matériaux III-V descendent de la bande de conduction à mesure que la température augmente. En dessous de la température ambiante, l'activation étant faible, les porteurs qui participent à la conduction sont ceux qui traversent l'interface avec oxyde (ou vide) par effet tunnel. Avec l'augmentation de la température, et le passage du seuil autour de 25°C, les porteurs acquièrent suffisamment d'énergie pour conduire également sur l'interface fermée. Ils passent la barrière de conduction associée et le régime est thermo-électronique jusqu'à représenter l'essentiel du courant.

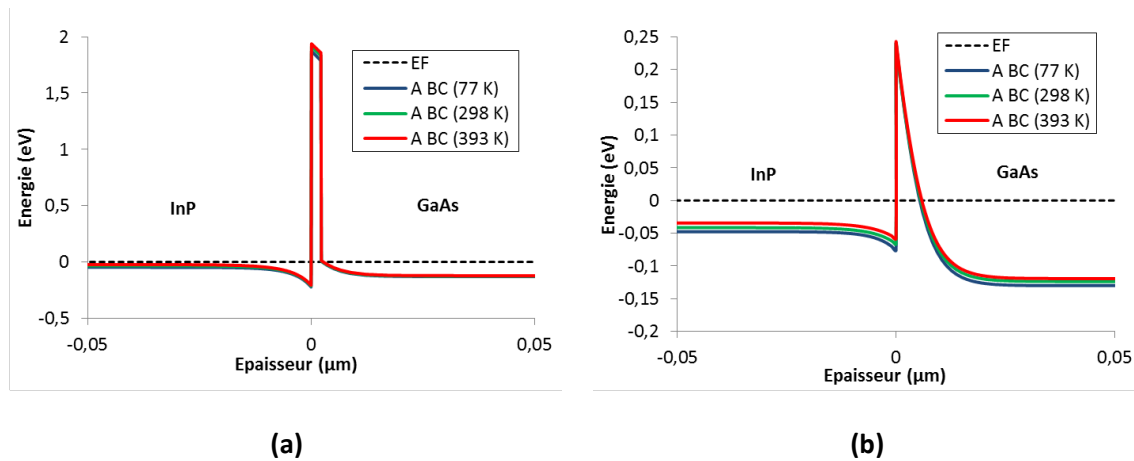


Fig. 5.17 – Diagrammes de bandes simulés de l'interface GaAs/InP du collage A pour 3 températures dans la zone avec (a) avec oxyde et (b) avec charge

En tension, l'explication du comportement électrique est proche de ce que nous avons décrit précédemment. La figure 5.18 représente les conductances des deux collages mesurées à 10 A/cm^2 afin d'étudier les comportements électriques à plus forte polarisation. Le profil est similaire à celui de la figure 5.13 avec deux régimes en fonction de la température. A haute température justement, le comportement est identique entre les deux figures car les caractéristiques $I(V)$ sont parfaitement ohmiques. La partie en dessous de la température ambiante est elle encore moins dépendante de ce facteur. Au niveau de la jonction fermée, nous pouvons supposer qu'à basse température et à basse tension, une faible quantité de porteurs est disponible et la barrière est trop épaisse pour envisager une conduction tunnel. En parallèle, si une faible fraction transite par effet tunnel à travers l'interface oxydée, elle constitue tout de même l'essentiel de la conduction. Si la tension augmente, cette fraction augmente légèrement. Or la température étant trop faible, il est impossible de passer au régime thermo-électronique. Le courant sature donc à une valeur donnée au delà de laquelle, faute d'énergie thermique les porteurs restent dans ce régime. En dessous de 25°C et sur toute la caractéristique de la courbe $I(V)$, le courant est donc expliqué par effet tunnel.

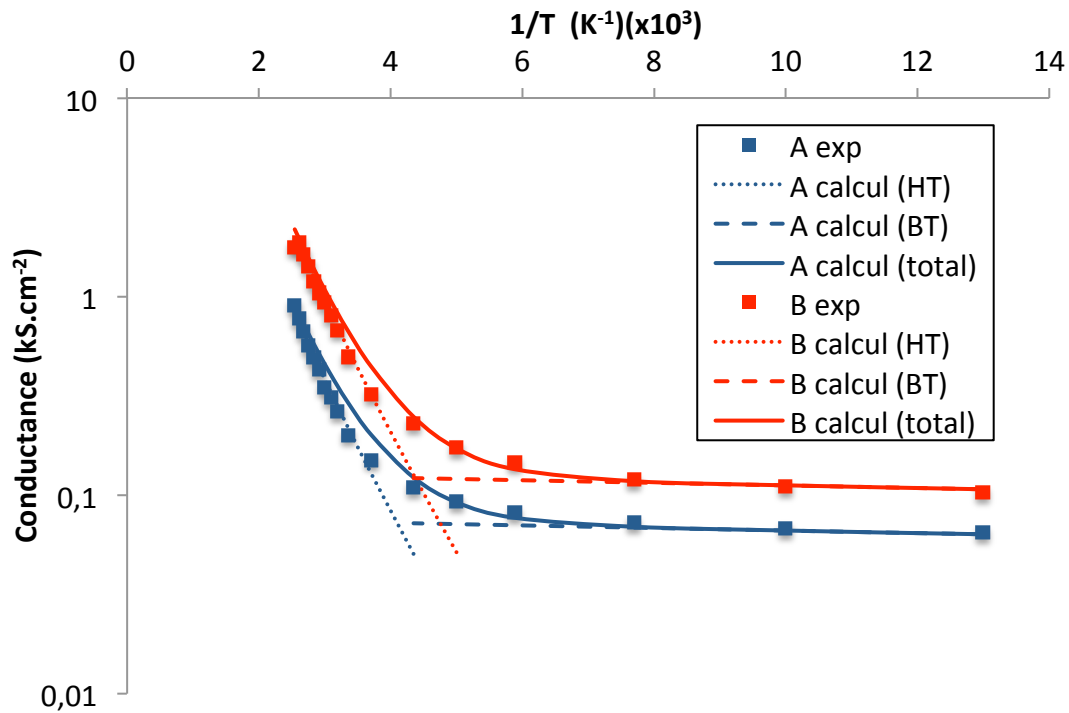


Fig. 5.18 – Conductances d’interface de 70K à 393K des collages GaAs/InP avec courbes théoriques correspondantes à basse et haute température pour une densité de courant de 10 A/cm²

2.4 Résumé

Le comportement de l’interface de collage GaAs/InP ne peut être correctement simulé que si nous considérons différentes natures de reconstructions. En effet, lors de cette deuxième partie, nous avons testé le comportement électrique de nos échantillons GaAs/InP de référence de 77K à 393K grâce à deux types de bâti de mesure : banc cryostat en dessous de la température ambiante (soit à BT pour « Basse Température ») et chuck chauffant au dessus (soit à HT pour « Haute température »). Dans chacune des plages, nous avons révélé deux mécanismes majeurs de conduction. A haute température, il s’agit d’un comportement avec une énergie d’activation autour de 0,146 eV, typique d’une émission thermo-électronique. A basse température, l’activation est faible et le régime est ohmique, à associer avec une conduction par effet tunnel.

A partir de ces résultats nous avons établi un nouveau modèle électrique prenant en compte deux natures d’interface : une interface avec un oxyde mince (BT) et une interface fermée avec une densité de charge (HT). Ces deux natures sont pondérées par un facteur α qui quantifie le pourcentage de reconstruction de l’interface. Typiquement, pour nos résultats après un recuit à 500°C, la fraction du collage effectivement reconstruite se situe autour de 5% ce qui est du même ordre de grandeur que ce que l’on observe sur nos mesures TEM. Au final, ce modèle d’interface hétérogène simule parfaitement le comportement du collage en température et en tension.

3 Conclusion et perspectives

Ce chapitre a permis de présenter un modèle électrique du collage III-V capable de simuler son comportement expérimentale et prenant en compte l'état physique de son interface. Il constitue l'aboutissement du travail de thèse expérimental pour comprendre et optimiser le comportement de ces empilements pour l'application SmartCell. Nous y avons exploité les différentes caractérisations physico-chimiques et électriques sur les homo et hétéro interfaces. Une attention particulière est portée sur leur état en fonction de la température de recuit de consolidation. Elle déterminera un état de reconstruction et donc de défektivité avec la présence de défauts et d'oxyde. Schématiquement, deux visions sont alors possibles pour expliquer le comportement du collage. Il peut être approché par une charge d'interface (créant une barrière et avec une conduction thermo-électronique) ou un film d'oxyde mince (formant un mur d'environ 2 nm d'épaisseur et avec une conduction par effet tunnel). Mais, les collages sont des compositions de zones plus ou moins reconstruites. Les modèles simples précédents sont vite limités. Il faut les combiner pour prendre en compte l'état de reconstruction réel de la jonction. A ce titre, notre modèle d'interface hétérogène est une avancée significative. Il permet de relier état d'interface et comportement électrique avec une paramètre α directement proportionnel à la fraction reconstruite (avec charge) de la jonction. Il permet aussi de simuler le comportement électrique du collage dans une large gamme de températures de fonctionnement. Le modèle permet de rassurer notre stratégie et notre choix vis à vis du critère de référence que constitue la résistance d'interface à faible tension. La simulation suit en effet le comportement en tension jusqu'à des valeurs de fonctionnement typiques de la SmartCell (6,5 A/cm²). Nous proposons une phénoménologie cohérente associée à ce modèle :

1. A faible tension et à faible température, le courant est faible car les porteurs transitent préférentiellement par effet tunnel à travers la zone avec oxyde. Le régime est ohmique.
2. A mesure que la tension ou la température augmente, une part de plus en plus importante de la conduction est menée par des porteurs qui ont suffisamment d'énergie pour passer par les zones fermées. Celles-ci sont caractérisées par une barrière d'interface. La conduction par effet tunnel et, elle, intrinsèquement limitée. Elle sature à un niveau qui devient de plus en plus négligeable (en proportion). Cette phase de basculement dans la conduction est caractérisée par un régime de transition.
3. A haute température/tension, les porteurs ont suffisamment d'énergie pour passer directement au dessus de la barrière. Elle ne détermine plus la conduction et le régime est à nouveau ohmique.

L'analyse I(V) en fonction de la température de fonctionnement nous offre donc une vision inédite du collage III-V. Avec l'expérience cumulée de cette thèse, nous pouvons dire que, pour l'hétérostructure, le paramètre α est lié à la capacité de gestion de l'oxyde de GaAs. Elle donne des résultats conformes aux objectifs et à l'état de l'art. Mais si une spécification plus exigeante est demandée pour la SmartCell, nous devons mieux maîtriser notre état d'interface et donc donner des recommandations par rapport à ce critère. Le collage InP/InP nous a montré qu'il était possible d'obtenir de bons résultats électriques avec deux natures extrêmes : avec oxyde ou reconstruit. L'objectif futur viserait donc à favoriser un type d'interface et donc à faire tendre α

vers 0 ou 100%. A court terme, nous pourrions diminuer le critère en générant une couche d'oxyde uniforme. C'est exactement ce que nous avons proposé dans la partie 3 du chapitre 4 avec le traitement B pour coller des surfaces avec un oxyde. Cela aurait l'avantage de générer une barrière d'interface symétrique et de favoriser une caractéristique antisymétrique, voir ohmique par conduction tunnel. A plus long terme, une interface reconstruite pourrait être plus avantageuse. La partie où elle s'active à haute température affiche ainsi des conductivités supérieures à celle limitée en basse température. Avec une valeur aujourd'hui estimée à 5%, une augmentation jusqu'à 100% paraît compliqué mais pourrait être approché en testant un intervalle de recuit entre 500°C (actuel) et 600°C (limite à ne pas dépasser pour ne pas dégrader l'interface). « Gestion de l'oxyde » serait alors synonyme de réduction et comprendrait une étude plus poussée sur ce composé.

L'objectif serait enfin de rendre ce modèle prédictif pour relier le paramètre α de reconstruction aux paramètres du procédé. Pour ce faire, il serait capitale d'appliquer notre protocole (mesure $I(V)$ en température et analyse des données) à une variété de collages hétérostructures et homostructures recuit à différentes températures. L'impact des types et des concentrations de dopage devrait être aussi évalué précisément. Cela permettrait aussi d'évaluer la nature des défauts et pièges (D_{it} , ...). En annexe 2, nous montrons que cette analyse n'est pas triviale et sous entend la mise en place d'une mesure précise et non destructrice, des dopages des plaques, en entrée du procédé de collage.

Bibliographie

- [1] K. Yang, J. R. East, and G. I. Haddad, "Numerical modeling of abrupt heterojunctions using a thermionic-field emission boundary condition," *Solid. State. Electron.*, vol. 36, no. 3, pp. 321–330, 1993.
- [2] K. Nakayama, K. Tanabe, and H. a. Atwater, "Improved electrical properties of wafer-bonded p-GaAs/n-InP interfaces with sulfide passivation," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 9, pp. 1–5, 2008.
- [3] K. Tanabe, D. J. Aiken, M. W. Wanlass, A. Fontcuberta, and H. a Atwater, "Lattice-Mismatched Monolithic Gaas / Ingaas Two-Junction Solar Cells By Direct Wafer Bonding," *IEEE Electron Device Lett.*, pp. 768–771, 2006.
- [4] J. E. Okuno, Y.L., Bowers, "Electrical properties of orientation mismatched interface of (311)B InP/(100) GaAs and the effect of surface preparation methods," in *Conference proceedings, International conference on indium phosphide and related materials*, 2004, no. June, pp. 4–7.
- [5] R. H. Horng, W. C. Peng, D. S. Wu, W. J. Ho, and Y. S. Huang, "Surface treatment and electrical properties of directly wafer-bonded InP epilayer on GaAs substrate," *Solid. State. Electron.*, vol. 46, no. 8, pp. 1103–1108, 2002.
- [6] S. M. Sze and K. N. Kwok, "Physics of Semiconductor Devices, 3rd edition," *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [7] F. Salomonsson, K. Streubel, J. Bentell, M. Hammar, D. Keiper, and R. Westphalen, "Wafer fused p -InP / p -GaAs heterojunctions," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 2, 1998.
- [8] H. Wada, Y. Ogawa, and T. Kamijoh, "Electrical characteristics of directly bonded GaAs and InP," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 7, pp. 738–740, 1993.
- [9] Y. Okuno, K. Uomi, M. Aoki, and T. Tsuchiya, "Direct wafer bonding of III-V compound semiconductors for free-material and free-orientation integration," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 33, no. 6, pp. 959–969, Jun. 1997.
- [10] S. Xie, S. Chen, W. Guo, and L. Mao, "Low-temperature direct wafer bonding of GaAs/InP," *Superlattices Microstruct.*, vol. 45, no. 2, pp. 47–53, 2009.
- [11] Silvaco International, "Atlas User's Manual," *Manual*, Santa Clara, 2014.
- [12] M. J. Jackson, C. Ventosa, B. L. Jackson, and M. S. Goorsky, "Surface cleaning and passivation for direct wafer bonded III-V materials," in *Proceedings of SPCC 2011*, 2011.

- [13] C. H. Seager and G. E. Pike, "Electron tunneling through GaAs grain boundaries," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, no. 6, pp. 471–474, 1982.
- [14] S. Uchida, T. Watanabe, H. Yoshida, T. Tange, M. Arimochi, M. Ikeda, P. Dai, W. He, L. Ji, S. Lu, and H. Yang, "Room-temperature GaAs/InP wafer bonding with extremely low resistance," *Appl. Phys. Express*, vol. 7, 2014.

Chapitre 6

Conclusion

L'étude du collage GaAs/InP a débuté pour répondre à un enjeu précis : coupler les propriétés électroniques de différents matériaux au sein de la cellule solaire SmarCell afin de maximiser le rendement électrique. Ce développement vise à rendre la production d'énergie, par photovoltaïque à concentration, viable économiquement. Mais si le GaAs et l'InP ont déjà prouvé leur intérêt dans les domaines de l'électronique et de la photonique, leur collage direct, et la gestion de leur interface commune, n'est pas complètement maîtrisée. Nous avons eu l'opportunité d'effectuer ces travaux avec un procédé de collage intéressant utilisant des équipements standards et produisant des interfaces avec une faible densité de défauts. Ce n'est pas le cas de la majorité des études dans le domaine : soit la qualité des collages n'est pas satisfaisante, soit elle est obtenue avec un procédé lourd à mettre en œuvre. Dans tous les cas, les précédents travaux dans le domaine apportaient peu d'informations sur les comportements de collage (diffusion, dissolution, etc.) capables de produire des interfaces reconstruites. Autrement dit, nous ne pouvions isoler des mécanismes de base nous permettant d'expliquer les performances de l'hétérostructure et d'envisager son amélioration. Parmi les approches envisageables, et au regard de l'application finale, nous avons choisi d'axer notre analyse sur les performances électriques. Les publications scientifiques dans le domaine existent mais avaient besoin de nombreuses précisions. Nous avons été nécessairement obligés d'élargir l'étude à un ensemble de caractérisations physico-chimiques pour relier état d'interface et comportement I(V). Liée à un modèle numérique, notre approche permet d'avoir une vision large et précise de l'hétérostructure III-V. Surtout, elle a permis de développer un savoir-faire et des outils indispensables pour l'avenir de la filière III-V. Il s'agit donc d'un premier travail capital qui sert de base pour l'utilisation de ces matériaux. Nous avons notamment dû faire face à divers défis : développement des méthodes de caractérisation électriques, compréhension de la conduction à travers l'interface et bien sûr, du processus de collage et de la gestion de l'oxyde.

Nous avons montré que, dans le cadre d'un collage hydrophile, la génération et l'évolution de l'oxyde d'interface peuvent constituer l'aspect principal qui détermine le comportement électrique du collage. Nous avons mis en avant ce point sur l'hétérostructure mais également sur les homostructures GaAs/GaAs et InP/InP. Ce type d'étude croisée n'a jamais été entreprise auparavant et permet de prendre du recul pour déterminer les mécanismes limitants. Dans un procédé hydrophile, et après un recuit de 200 à 300°C, l'interface correspond toujours à une couche amorphe d'oxyde. Après un recuit à une température plus importante (400 à 500°C), deux évolutions sont possibles. Soit ce film se dissout dans la matrice du matériau, l'interface se reconstruit et elle ne limite pas, au premier ordre la conduction du collage. C'est ce que démontre notre analyse dans le cas de l'InP. Le dopage doit alors être pris en compte. Dans un autre cas, le film peut se fractionner mais rester à l'interface pour limiter la reconstruction du collage. La conduction est alors directement limitée par cet état de reconstruction. C'est ce que nous avons prouvé dans le cas de l'homostructure GaAs/GaAs et de l'hétérostructure GaAs/InP. Dans les trois configurations, et après des recuits à 500°C, nos résultats établissent de nouvelles références dans le collage III-V. Le collage InP/InP présente une énergie de 1760 mJ/m² et une résistance d'interface autour de 2 mΩ.cm². Le cas GaAs/GaAs affiche une énergie de 1600 mJ/m² et une résistance d'interface est aussi faible que 8 mΩ.cm². Enfin, la configuration hétérostructure atteint une énergie de collage de 940 mJ/m² et une résistance d'interface de 1 mΩ.cm². Au final, nous pouvons dire que, si l'oxyde d'InP (principalement de l'InPO₄) se dissout facilement, la fragmentation de l'oxyde de GaAs (principalement du Ga₂O₃) limite le potentiel de consolidation

du collage. Dans ce dernier cas, nous avons ensuite proposé une solution pour limiter la variabilité induite par le procédé hydrophile et la gestion de l'eau à l'interface. Les travaux antérieurs ne présentent pas d'alternative directement et industriellement applicable. Nous avons donc imaginé et validé une approche innovante, dite « traitement B » où nous mettons en contact des surfaces avec oxyde pour maîtriser leur évolution à l'interface. Une fois collé, cet empilement présente une énergie de 670 mJ/m^2 (après 400°C) et une résistance d'interface de $5,9 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (après 500°C), ce qui est très proche de nos valeurs de référence. Ce procédé est très prometteur pour la suite, avec de nombreux développements attendus.

Notre étude fait un lien direct entre la température de recuit, l'état d'interface et la conduction du collage. Nous proposons une vision unifiée et inédite de cet empilement grâce à un modèle numérique. Pour un état donné, nous pouvons expliquer le comportement en tension et en température de fonctionnement (utile quand la cellule solaire opère à 70°C et à $6,5 \text{ A/cm}^2$). À notre connaissance aucun outil générique de ce type n'a été développé dans un autre laboratoire de recherche. Grâce à cela nous avons montré qu'un collage III-V donné est qualifié par un taux de reconstruction α qui divise le collage en deux natures : l'une reconstruite, l'autre avec précipité d'oxyde. Dans un cas de faible activation (basse tension et/ou température), la conduction de l'interface hétérogène se fait essentiellement par effet tunnel à travers l'oxyde (régime ohmique). Mais avec une activation en tension ou température plus importante, une partie de la conduction correspond aux zones reconstruites où les porteurs peuvent passer par émission thermo-électronique. Les deux régimes coexistent durant une phase de transition autour de la température ambiante jusqu'à ce que le deuxième prenne le pas sur le premier. À plus haute activation, les porteurs passent directement au-dessus de la barrière des zones reconstruites. Nous sommes à nouveau dans un régime ohmique proche de la dérive-diffusion en volume.

Cette approche d'analyse générique s'est nourrie de nos développements autour de la méthode de caractérisation électrique. Nous parlons ici d'une technique capable de finement mesurer la contribution électrique de l'interface dans un empilement comprenant des contacts métalliques et des matériaux massifs. Nous avons réalisé, au début de l'étude, que cet aspect a été souvent omis, ce qui peut fausser l'ensemble de l'analyse. Nous nous sommes imposé une résistance de $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, aux faibles tensions, comme critère d'optimisation. L'analyse $I(V)$ permet de mesurer des valeurs aussi basses et de sonder la forme de la barrière (dépendante de la qualité du collage et de ses défauts). Nous avons alors proposé un ensemble de techniques de caractérisations électriques complémentaires qui peuvent être appliquées à toutes combinaisons de matériaux collés, même avec des substrats épais. Nous avons également vérifié que des contacts optimisés étaient nécessaires pour nos travaux. Avec une résistance de contact de $4,2 \cdot 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}^2$ (pour le GaAs) et $9 \cdot 10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}^2$ (pour l'InP), à des dopages usuels autour de $2\text{-}3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, l'empilement Ni/Ge/Au/Ni/Au est tout à fait adapté pour l'étude. Des développements sont attendus pour une configuration plus simple (Ni/Ge/Au) afin de déterminer le rôle précis de chaque métal. À la suite, nous avons proposé un catalogue versatile de véhicules de test $I(V)$ pour notre étude et d'autres applications. Ils sont classés en fonction du ratio de la résistance d'interface sur celle provenant des épaisseurs des substrats. Si le ratio est supérieur à 1, une géométrie méso épais est envisageable pour une caractérisation rapide. S'il est inférieur à 1, une géométrie méso fin (filière CPV1) permet d'obtenir une grande qualité de mesure. Autour de 1, notre géométrie

« traits de scie » représente le meilleur compromis pour analyser l'interface de collage. Nous avons démontré qu'elle était précise en supprimant les résistances séries (dues aux contacts et aux épaisseurs des substrats) avec une prise de potentiel au plus près du collage. Cette technique est aussi rapide à mettre en place grâce à 3 procédés de fabrication utilisant des découpes à la scie (avec une double découpe à la scie, ou une découpe puis une technique *lift-off* ou encore une découpe couplée à une gravure métallique IBE).

Ces travaux ont permis d'établir un nouveau cadre de lecture pour la compréhension du collage GaAs/InP. Nous proposons des améliorations du procédé mais aussi des outils pour son optimisation future : véhicule de test I(V) et surtout un modèle numérique d'interface hétérogène. Par rapport au silicium, ces matériaux sont encore très mal connus. Notre approche s'est donc voulue large pour englober des points essentiels pour le développement industriel d'une telle solution. Les perspectives à envisager reviennent d'abord à réduire ce champ pour préciser certains points. Il faudrait préciser certaines propriétés des matériaux notamment de leurs oxydes. Notre approche exploratoire a permis d'imaginer des solutions pour l'avenir de la filière mais il faudra, par la suite, clarifier la nature et le comportement de composés mixtes pour mieux les maîtriser. Il s'agirait par exemple de faire une étude en surface libre pour des chimies et des traitements thermiques compatibles avec le collage. Le deuxième aspect important se concentrerait sur l'influence des concentrations de dopage des substrats utilisés. Il s'agirait notamment de savoir si ce paramètre peut être diminué pour utiliser des matériaux moins coûteux au sein de collages conducteurs. Mais à ce jour, les substrats utilisés sont fournis avec une gamme de concentration, au mieux précise d'un facteur 2. Ce n'est pas l'idéal pour étudier l'influence de ce paramètre (cf. Annexe.2). Ce point est donc indissociable du développement d'une technique de mesure non destructive en entrée du procédé.

D'ailleurs la compréhension du collage passera nécessairement par d'autres développements de méthodologies de mesure. Malgré de multiples tests il nous a été impossible d'utiliser la mesure FTIR dans ces travaux (cf. Annexe 1.3). Couplée à la caractérisation RRR, elle sera pourtant indispensable pour avoir une compréhension fine du mécanisme de collage et des liaisons qui se forment à l'interface. Si nous y ajoutons la caractérisation électrique testée et améliorée, sur d'autres configurations (différents dopages, hétérostructures, homostructures, jonctions nn, pp et nn), la démarche serait alors redoutablement efficace pour comprendre parfaitement l'empilement. Il serait aussi utile d'y associer des caractérisations mécaniques, morphologiques et électriques plus poussées (comme la C-V).

Le procédé de fabrication est stabilisé et produit des empilements avec de très bonnes performances. Mais il possède encore un potentiel d'amélioration indéniable. Dans notre prolongement, l'étude sur les oxydes III-V permettrait sans doute de confirmer notre constat : la gestion problématique de l'oxyde se situe au niveau du GaAs et non pas de l'InP. Une première amélioration viserait à affiner le budget thermique à appliquer pour activer la désorption de précipité d'oxyde de gallium. Cela se situerait dans une gamme entre 500°C et 550°C. Une autre option serait de remonter directement à la préparation de surface des plaques. Bien que dépassant le cadre de la thèse, le développement d'une chimie hydrophobe et maîtrisée pourrait être très intéressant pour l'avenir de la filière. Bien sur, il faudrait également développer le traitement B.

Les perspectives à envisager doivent aussi permettre d'ouvrir le champ d'application des connaissances acquises durant l'étude. La démarche et le savoir-faire accumulé permettraient d'aborder l'étude d'autres types de structures. Dans cette partie de prospective, nous pourrions envisager de renverser la démarche pour partir d'un modèle d'interface hétérogène plus éprouvé (via des tests $I(V)$ en température, des mesures C-V, etc.). Il s'agirait alors de s'interroger sur ce qui fait un « bon collage » en fonction de types de matériaux (autres III-V, silicium, saphir, etc.) et de l'application visée (optoélectronique, puissance, etc.). Typiquement, nous pourrions relier un paramètre α à un paramètre du procédé ou d'un matériau. Dans notre cas, il est plus fortement lié à l'oxyde de GaAs et la température de recuit thermique. Il s'agirait alors de positionner ce paramètre par rapport à des natures extrêmes et déterminer laquelle privilégier. Notre étude a montré qu'un α qui tend vers 0% correspond à une couche d'oxyde uniforme. C'est cette vision que nous avons essayé de mettre en place avec notre traitement B. Elle favorise la conduction par effet tunnel et un comportement antisymétrique de la caractéristique. Mais elle est faiblement activée en température. Mais un α qui tend vers 100% pourrait donc être l'option avantageuse à long terme pour une interface reconstruite.

Annexes

Sommaire

1.	SUR LA CARACTERISATION	184
1.1.	SIMULATION DU CONTACT METAL/III-V	184
1.2.	CARACTERISATION ELECTRIQUE	187
1.3.	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)	188
2.	SUR LE DOPAGE	189
3.	FICHIERS DE SIMULATION	190
1.4.	MOTIF C-TLM	190
1.5.	MOTIF « TRAITS DE SCIE »	191
1.6.	MODELES D'INTERFACE HOMOGENE AVEC CHARGE	193
1.7.	MODELE D'INTERFACE HOMOGENE AVEC OXYDE	195
1.8.	MODELE D'INTERFACE HETEROGENE	197

1 Sur la caractérisation

1.1 Simulation du contact métal/III-V

Pour compléter l'étude sur le contact Ni/Ge/Au/Ni/Au, il est intéressant de confronter nos résultats expérimentaux avec notre outil d'analyse numérique. Nous utilisons le modèle unifié UST (pour *universal schottky tunneling*) qui simule le comportements électrique de l'interface métal/semiconducteur en prenant en compte l'émission thermoélectronique J_{TH} et le courant tunnel J_T (calculé par un taux tunneling G à chaque nœud du maillage). Nous ne reviendrons pas sur les fondements de ce modèle qui a été précisément introduit et validé auparavant [1]. Une illustration est présentée en figure 1 avec l'expression numérique utilisée pour la densité de courant tunnel basée sur la statistique de Fermi-Dirac (équation 1).

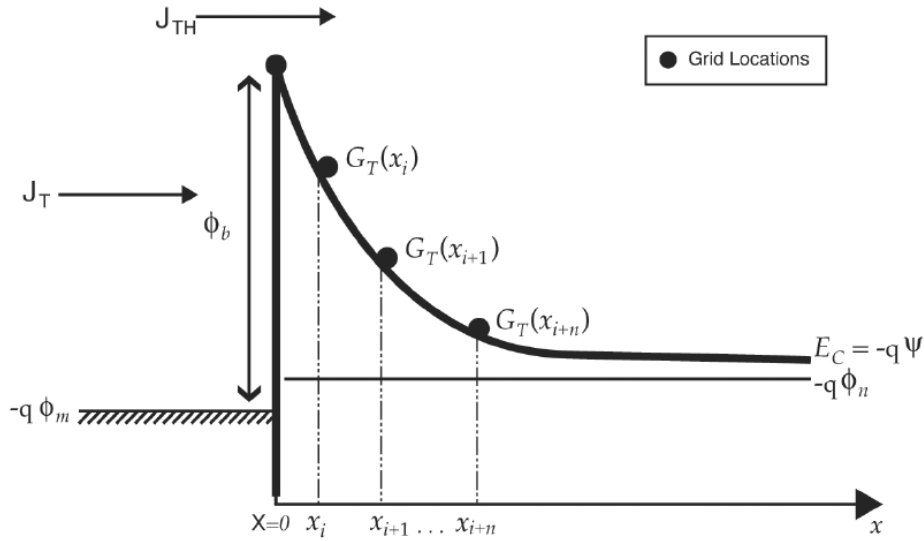


Fig. 1 – Diagramme de bande simplifié du contact métal/semiconducteur avec les mécanismes de transport du modèle UST où $G_T(x_i)$ est le taux de tunneling au différents nœuds de la structure [2]

$$J_T = \frac{A^{**}T_L}{k} \int_E^\infty \Gamma(E') \ln \left[\frac{1+fs(E')}{1+fm(E')} \right] dE' \quad (eq. 1)$$

Avec T_L la température du réseau cristallin, $\Gamma(E')$ la probabilité de tunneling, $fs(E)$ et $fm(E)$ respectivement les fonctions de distribution de Maxwell-Boltzmann dans le semiconducteur et le métal et E l'énergie du porteur considéré.

L'émission est exprimée comme :

$$J_{Th} = A^{**}T^2 \exp \left[\frac{-q(\phi_b)}{kT} \right] \quad (eq. 2)$$

Où A^{**} est la constante effective de Richardson s'exprime comme $A^{**} = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$ avec m^* la masse effective des porteurs majoritaires (électrons dans notre cas) et k et h respectivement les constantes de Boltzmann et de Planck.

Le modèle UST est appliqué sur une géométrie 2D c-TLM (symétrie cylindrique) pour avoir une bonne approximation des lignes de courants qui circulent dans la structure (figure 2). Pour faire correspondre nos mesures R_T avec le modèle, nous postulons différentes hypothèses qui se concentrent sur deux paramètres :

- Le travail de sortie du métal qui ajuste une hauteur de barrière Schottky théorique. On approxime ainsi la complexité des alliages métal-semiconducteur par une barrière idéale moyenne. Physiquement ce paramètre se justifie avec les notions d'états de surface présentées dans la partie 2.2.2 du chapitre 3. L'augmentation du travail de sortie, correspond à l'ajout d'une charge d'interface négative qui augmente la hauteur de barrière et qui est associé à d'éventuelles lacunes d'arsenic pour le GaAs et de phosphore pour l'InP (niveaux accepteurs) ;
- L'épaisseur totale sur laquelle le courant diffuse entre les deux plots qui, comme nous l'avons vu, est critique pour la méthode TLM. En effet, il est raisonnable de penser que, dû au procédé de dépôt et de recuit du contact, le dopage de la couche de sub-surface du substrat n'est pas uniforme. Faire évoluer l'épaisseur revient à traduire la présence d'une couche d'un alliage particulièrement conducteur ou d'une zone d'influence du surdopage de germanium. C'est cohérent avec les fortes interdiffusions que nous avons notées dans nos mesures SIMS (cf. partie 2.6.2, chapitre 3).

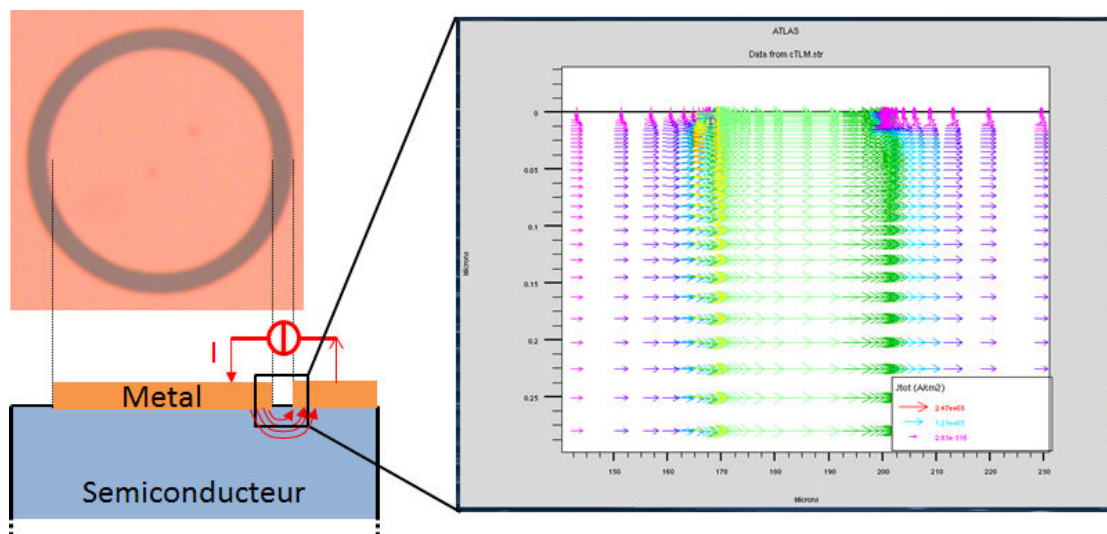


Fig. 2 – Vue en coupe schématisée et simulée du passage du courant à travers deux plots du dispositif c-TLM

Les mesures c-TLM « brutes » (en Ω) de la résistance totale en fonction de la largeur d'anneau pour le contact Ni/Ge/Au/Ni/Au sur InP et GaAs sont reportées sur la figure 3 et comparées avec les données extraites de la simulation. Ces données de sortie (hauteur de barrière schottky et résistance associée) sont obtenues grâce aux deux premiers paramètres d'entrée (épaisseur et travail de sortie) du tableau 1. Il est intéressant de noter que les dimensions d'épaisseurs sont, pour les deux III-V, entre 1 et 1,5 μm . Ceci est cohérent avec nos précédentes remarques et peut

traduire un point important : l'essentiel de la conduction se concentre dans cette région proche de l'interface sans doute due à la présence d'alliage ou d'un dopage important. De plus les travaux de sorties ajustés donnent des hauteurs de barrière schottky autour 0,4 eV (GaAs) et 0,23 eV (InP) loin de ce que nous avons présenté auparavant (cf. partie 3.2.1, chapitre 3) où les états d'interfaces ont tendances à fixer ces hauteurs de barrière autour de 0,8 et 1,2 eV, respectivement pour le GaAs et l'InP. Les valeurs intéressantes de résistances électriques sont donc à relier avec un contact de bonne qualité. Le procédé pourrait avoir diminué la quantité de défauts d'interface et donc de la hauteur de la barrière. La conduction s'explique alors essentiellement par émission thermo-électronique et l'effet tunnel est négligeable. A l'avenir, nous pourrions donc imaginer diminuer la contrainte sur le dopage du substrat III-V qui serait moins essentiel pour obtenir une résistance faible.

D'un point de vue électronique, ces résultats de simulation pourraient signifier que notre contact est meilleur que ce qui est généralement attendu dans la littérature. Avec des performances électriques cohérentes, nous recommandons donc le Ni/Ge/Au/Ni/Au pour l'étude du collage GaAs/InP. Ces informations sont prises en compte pour les simulations de l'empilement collé (chapitre 5).

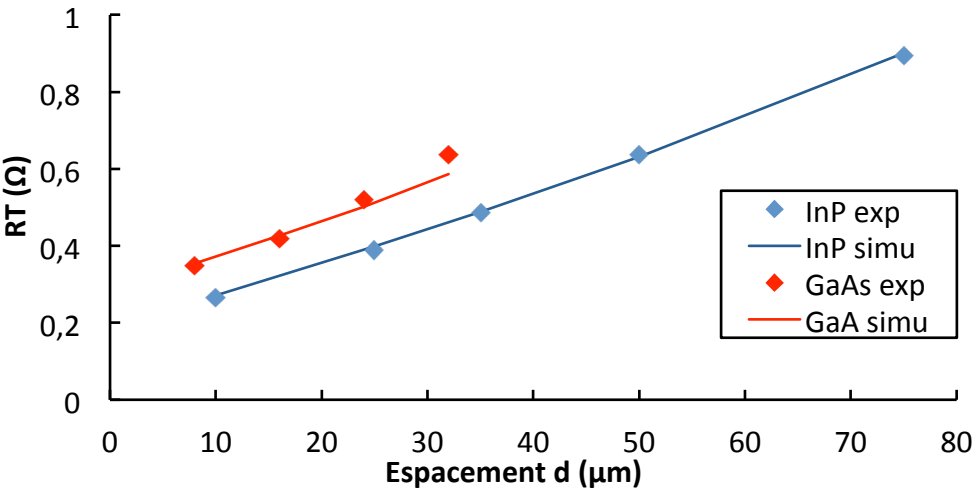


Fig. 3 – Mesures c-TLM de résistances totales entre métal et III-V (GaAs et InP) expérimentales et simulées

Tableau 1 – Paramètres de fit (épaisseur et travail de sortie) et calculé (hauteur de barrière) du modèle de contacts Ni/Ge/Au/Ni/Au sur GaAs et InP

Matériaux	Epaisseur (μm)	Travail de sortie Φ_M (eV)	Hauteur de barrière Φ_B (eV)
GaAs	1	4,47	0,4
InP	1,5	4,63	0,23

1.2 Caractérisation électrique

Si la mesure courant-tension est utile pour caractériser la nature électrique de la jonction, elle constitue un premier niveau d'analyse. D'autres outils peuvent être envisager pour connaître la nature des défauts, d'éventuels états énergétiques et la forme de la discontinuité de la jonction. Justement dans le domaine des hétérojonctions, un panel de caractérisations est aujourd'hui à disposition pour l'expérimentateur. Rares sont pourtant les techniques dont la mesure permet aujourd'hui de compléter l'information électrique issue de l'I(V) sur collage GaAs/InP. Nous détaillons ici une liste de méthodes qui ont été envisagée durant l'étude mais qui n'ont finalement pas été appliquées.

Sans rentrer dans les détails, la spectroscopie par admittance ou encore la spectroscopie transitoire de niveaux profonds (ou DTLS pour *deep level transient spectroscopy*) sont deux options pour sonder les niveaux d'énergie pièges des porteurs majoritaires (position dans le gap, densité, etc.) et leur éventuel impact sur la discontinuité d'interface [3], [4]. La mesure C-V est aussi et surtout la technique privilégiée pour déterminer la charge, l'accumulation des porteurs, la hauteur de barrière ou encore la densité de défauts [5]. C'est d'ailleurs celle que nous avons testée en rencontrant des problèmes qui seraient identiques aux deux premières techniques. En effet, nos observations avec contact goutte de mercure n'ont pas été concluantes, ni sur collages GaAs/InP, ni sur surfaces III-V oxydées :

- Dans le cas du collage GaAs/InP, présentant une concentration donnée de défauts, le comportement de l'interface, au sein d'un empilement massif, est inobservable. Trop de courant circule dans la structure et la zone de charge n'est pas assez importante, surtout pour une jonction nn. Il est alors tentant d'imaginer amincir un des matériaux pour se rapprocher à quelques centaines de nanomètres de la jonction. Mais cela suppose rapprocher également le contact métal/semiconducteur de l'interface et donc gérer les défauts associée à celui-ci. Il deviendrait alors difficile de décorrélér ceux-ci de ceux provenant de l'interface de collage. Pour résoudre cela, il faudrait élargir la zone de charge d'espace à sonder en réalisant des jonctions pn, dopées/non-dopées tour à tour pour des couples homostructures puis hétérostructures.
- L'analyse serait pertinente si une vérification serait faite également en surface des matériaux avec et sans oxyde. Or, dans le cas de caractérisations de surfaces III-V, la couche d'oxyde ne semble pas assez épaisse et uniforme. Nous avons d'ailleurs vu qu'elle est généralement en dessous de 3 nm (cf. partie 3.3.3 du chapitre 4) ce qui correspond à la limite de résolution de cette mesure pour des couches équivalentes de SiO₂ de qualité parfaitement contrôlée. A ce niveau le courant de fuite peut devenir trop importante. Idéalement un oxyde thermique épais devrait être généré sur les surfaces et des contacts dédiés devraient être définis, typiquement 10 μm x 10 μm . Nous pourrions même imaginer sonder cet oxyde III-V très fin avec un oxyde thermique épais de SiO₂ qui le prendrait en étau avec le matériau substrat. Enfin, trois structures type seraient idéalement réalisées : SiO₂/Natif/Si, SiO₂/Natif/GaAs et SiO₂/Natif/InP (avec la mention « Natif » qui réfère à l'oxyde natif du substrat semiconducteur).

Notre démarche s'est attachée au développement d'un procédé complet d'analyse I(V). En conséquence, ces autres mesures électriques n'ont pas été réalisées faute de temps. De même, il aurait été intéressant de sonder la surface en envisageant une étude sur la tranche du collage : spectroscopie par photo-électrons (UPS & XPS), microscopie par force Kelvin (KFM), etc. [6]. Mais dépendant de l'état de surface, par nature très compliqué pour les III-V, elles supposent un développement fin de préparation, à base de polissage et d'abrasion.

1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Une donnée capitale pour l'étude des collages concerne les liaisons chimiques qui s'établissent à l'interface. La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (ou FTIR pour *Fourier transformed infra-red*) est l'outil de référence dans le domaine [6]. Elle consiste à envoyer un rayon lumineux de longueur d'onde comprise entre 1 et 100 μm sur l'échantillon à caractériser. Sous l'excitation du rayon lumineux, les liaisons chimiques qui le composent vibrent et entrent en résonance à des longueurs d'onde (fréquence ou énergie) caractéristiques. L'étude du spectre infrarouge donne des informations sur la composition chimique du matériaux ou d'une zone d'interface dans notre cas. Le spectre est caractérisé le nombre d'onde (cm^{-1}) et par l'absorbance, logarithme du rapport de I_0 , l'intensité lumineuse du spectre de référence, sur I , l'intensité lumineuse de l'échantillon.

L'analyse de matériaux III-V est complexe car la maîtrise de leur état de surface n'est pas assez avancée. Il est possible d'utiliser l'instrument avec deux modes principaux. Le premier s'attache à l'analyse de surface (dit FTIR ATR). Dans ce cas les données sont difficilement exploitables et demandent une étude dédiée. Le second est plus intéressant pour nous et permet d'étudier les interfaces de collage avec des bandes d'absorption mesurables par de multiples réflexions interne (FTIR MIR). La lumière polarisée entre dans l'échantillon par couplage de prismes en silicium, se déplace dans l'échantillon via des réflexions internes et ressort du matériau par le second prisme. Les réflexions en face externe de l'échantillon sont possibles avec des plaques polies double face qui limite les pertes lumineuses par diffusion. Les faces externes doivent être préparées spécifiquement pour retirer le signal que l'on veut révéler à l'interface. Typiquement, pour mesurer les traces d'oxydes, il faut préparer les surfaces avec un traitement qui retire l'oxyde et hydrophobe. De plus, avec le collage indissociable, cette préparation doit être unique pour les deux faces et donc deux matériaux III-V différents. Malheureusement, malgré différents essais, il nous a été impossible de définir un protocole adapté. La technique n'a donc pas été utilisée dans cette thèse. Pour information, 3 options ont été testées, sans succès :

- HCl 3,7% pendant 30 min, suivi d'un nettoyage IPA. Bien que le nettoyage puisse être efficace, la passivation n'est pas assez importante et la réoxydation se fait en moins de 20 min ce qui est incompatible avec le temps de transfert entre le banc de chimie et de mesure ;

- Dépôt métallique type Au pour passiver de manière permanente les faces et réaliser un « guide d'ondes ». Dans ce cas, l'échantillon est inexponible avec signal totalement absorbé ;
- Dépôt nitrure (20 nm de SiN) sur le même principe que l'or mais avec un bilan identique. Le signal est absorbé ce qui rend la mesure impossible. De plus l'influence du budget thermique du dépôt (200°C) devrait être évalué et pourrait détériorer la qualité du collage.

2 Sur le dopage

Tout au long de cette étude nous avons étudié l'influence des paramètres du procédé de collage sur la qualité de l'empilement III-V. Nous nous sommes toutefois peu étendus sur l'impact de paramètres intrinsèques des matériaux tels que le dopage. Celui des substrats utilisés est généralement compris dans une gamme de valeur donnée par le fournisseur. Pour un lingot donné, et découpé en plaques, il effectue une mesure sur la première et la dernière pour en tirer une spécification moyenne pour l'ensemble. Les valeurs peuvent aller du simple au triple, et correspondre à une incertitude trop grande pour simuler notre modèle en parallèle. Dans le cas de couches épitaxiées l'incertitude peut être du même ordre de grandeur. Pour confirmer cela, et quantifier l'exactitude des données fournies, nous avons d'ailleurs réalisé des mesures SIMS sur couches épitaxiées reportées sur des substrats (cf. partie 1.2.3 du chapitre 4). La figure d'annexe présente les mesures et révèle parfois un grand écart entre les spécifications et les tests. Bien que la concentration en arséniure de gallium, autour de $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, soit bien suivie, la valeur expérimentale est deux fois moins importante pour un dopage supposé plus important ($5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ contre $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$). La situation est plus critique pour le phosphore d'indium où l'écart est systématiquement d'un facteur 2, voir de plusieurs ordres de grandeur.

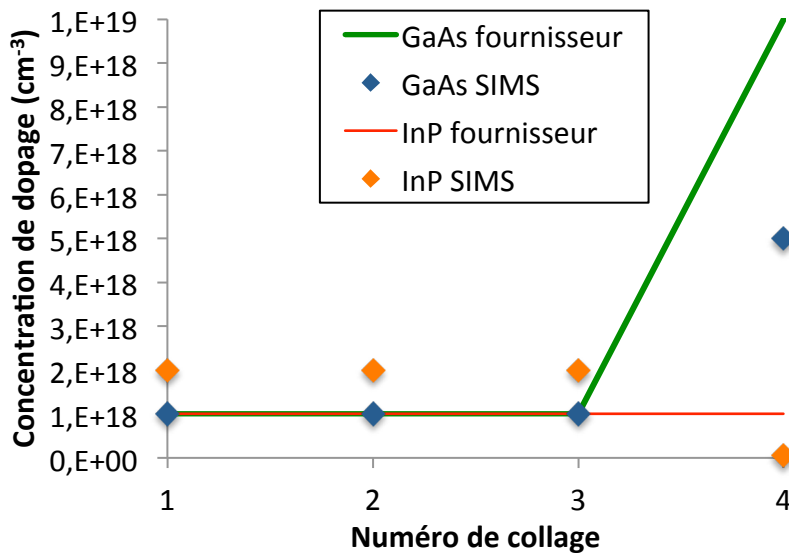


Fig. 4 – Comparaison des concentrations de dopants dans les matériaux III-V entre les données fournies par les fournisseurs et les mesures SIMS

Un décalage entre spécifications et valeurs réelles est donc possible, bien que cela ne remette pas en question les précédentes analyses, qui se concentrent sur des tendances globales. Mais, à ce jour, il est difficile de quantifier l'effet de ce paramètre. De manière intuitive, nous pouvons imaginer que plus la concentration augmente, plus la conduction augmente. Mais l'enjeu est important pour trouver un compromis : il faut maximiser la conductivité de l'empilement sans utiliser de valeurs trop importantes. En effet, relâcher la contrainte à ce niveau permettrait d'utiliser des substrats moins chers. Pour atteindre cet objectif, le premier impératif consiste à établir une mesure non destructive du dopage en entrée de procédé. Il pourrait s'agir d'une étape qualifiée avec une mesure par 4 pointes ou éllipsométrie.

3 Fichiers de simulation

3.1 Motif c-TLM

```
go atlas simflags="-P 4"
```

```
set RAY=190
set DIS=10
set PER=100
set EPA=1
```

```
set WF=4.47
set Vrec=1e6
```

```
mesh cyl
```

```
x.m l=0 s=0.01
```

```

x.m l=$RAY/2 s=$RAY/6
x.m l=$RAY s=0.01
x.m l=$RAY+$DIS/2 s=$DIS/6
x.m l=$RAY+$DIS s=0.01
x.m l=$RAY+$DIS+$PER s=$PER/3

y.m l=0 s=0.001
y.m l=1 s=0.1
y.m l=$EPA s=$EPA/3

region gaas don=4e18
#inp

electrode x.max=$RAY name=anode
electrode x.min=$RAY+$DIS name=cathode

contact name=anode surf.rec workf=$WF
contact name=cathode surf.rec workf=$WF

models srh fermi conmob auger bgn ust

output band.temp opt.int con.band val.band flow

material material=gaas
#inp

solve
save outfile=0V.str

solve name=anode vfinal=-1 vstep=-0.05
log outfil=iv.dat
solve name=anode vfinal=1 vstep=0.05
save outfil=cTLM.str
log off

save outfile=1V.str

extract init infile="iv.dat"
extract name="Rtmin"
abs(min(deriv(i."anode",v."anode")))*3.14159*$RAY*$RAY*1e-8
extract name="RtMax"
abs(max(deriv(i."anode",v."anode")))*3.14159*$RAY*$RAY*1e-8
extract name="rapportR" $RtMax/$Rtmin

```

3.2 Motif « Traits de scie »

```

go ATLAS simflags="-P 4"

```

```

set LAT=200
set LTR=120
set ETR=1000
set HSG=25
set HSD=25
set HInP=650
set HGaAs=450
set HTG=$HInP-$HSG
set HTD=$HInP+$HSD

set CRIT=0.81
set TEMP=298

```

```

set Charge=-6e12

set DInP=1e18
set DGaAs=1e18

set VM=0.55

mesh auto WIDTH=1000

x.m l=0                                spac=$LAT/3
x.m l=$LAT                             spac=$LAT/3
x.m l=$LAT+$LTR                         spac=$LTR/6
x.m l=$LAT+$LTR+$ETR/2                  spac=$ETR/10
x.m l=$LAT+$LTR+$ETR                    spac=$LTR/6
x.m l=$LAT+$LTR+$ETR+$LTR                spac=$LTR/3
x.m l=$LAT+$LTR+$ETR+$LTR+$LAT           spac=$LAT/3

y.m l=0                                spac=$HInP/3
y.m l=$HTG                              spac=$HSG/10
y.m l=$HInP                             spac=0.001
y.m l=$HTD                               spac=$HSD/10
y.m l=$HInP+$HGaAs                       spac=$HGaAs/3

region num=1 mate=InP y.max=$HInP DON=$DInP
region num=2 mate=GaAs y.min=$HInP DON=$DGaAs
region num=3 mate=AIR x.min=$LAT x.max=$LAT+$LTR y.max=$HTG
region num=3 mate=AIR x.min=$LAT+$LTR+$ETR x.max=$LAT+$LTR+$ETR+$LTR
y.max=$HTD

electrode name=anode x.min=$LAT+$LTR x.max=$LAT+$LTR+$ETR
electrode name=substrate bottom

interface s.s thermionic tunnel intnumber="1/2" charge=$Charge

material material=GaAs eg300=1.42 nc300=4.7e17 nv300=7.0e18 taun=1e-9
taup=2e-8 affinity=4.075 egbeta=204 egalp=5.4e-4 mun=8500 mup=400
material material=InP eg300=1.35 nc300=5.7e17 nv300=1.1e19 taun=1 taup=1
affinity=4.38 egbeta=327 egalp=4.9e-4 mun=4600 mup=300

contact name=anode neutral
#surf.rec workf=4.5
contact name=substrate neutral
#surf.rec workf=4.3

probe name="CG" potential x=0 y=0
probe name="CD" potential x=$LAT+$LTR+$ETR+$LTR+$LAT y=0
probe name="CG0" potential x=$LAT+$LTR+$ETR/2 y=0
probe name="CD0" potential x=$LAT+$LTR+$ETR/2 y=$HInP+$HGaAs
probe name="CG1" potential x=$LAT+$LTR+$ETR/2 y=$HTG
probe name="CD1" potential x=$LAT+$LTR+$ETR/2 y=$HTD

output e.field j.total con.band val.band flow charge
models consrh auger fldmob bgn fermi conmob analytic
#ust
models temperature=$TEMP

mobility material=GaAs mu2n.caug=9400 muln.caug=500 ncritn.caug=6E16
deltan.caug=0.394 betan.caug=2.1 gamman.caug=-2.606 alphan.caug=0
mobility material=InP mu2n.caug=5200 muln.caug=400 ncritn.caug=3E17
deltan.caug=0.47 betan.caug=2 gamman.caug=-2.78 alphan.caug=0
models print

```

```

solve init

solve vanode=0
log off

save outfil=DispoCarac_0V.str
solve vanode=-0.05 vstep=-$VM/5 vfinal=-$VM name=anode
save outfil=DispoCarac_-'$VM'.str
log outfil=DispoCarac.log j.elec j.hole
solve vanode=-0.45 vstep=$VM/25 vfinal=$VM name=anode
log off

extract init infil="DispoCarac_0V.str"
extract name="DiffMoins" y.val from curve(depth, impurity="Potential"
material="all" x.val=$LAT+$LTR+$ETR/2) where x.val=$HInP-4
extract name="DiffPlus" y.val from curve(depth, impurity="Potential"
material="all" x.val=$LAT+$LTR+$ETR/2) where x.val=$HInP+4
set Diff=$DiffPlus-$DiffMoins

save outfil=DispoCarac_-'$VM'.str

extract init infil="DispoCarac.log"
extract name="exp" curve(probe."CG"-probe."CD",i."anode")
outfile="Exp.dat"
extract name="theo" curve(probe."CG1"-probe."CD1"+$Diff,i."anode")
outfile="Theorie.dat"
extract name="centre" curve(probe."CG0"-probe."CD0",i."anode")
outfile="Centre.dat"
extract name="exp-theo" curve((probe."CG"-probe."CD")-(probe."CG1"-
probe."CD1"+$Diff),i."anode") outfile="Diff_ExpTheo.dat"
extract name="cent-theo" curve((probe."CG0"-probe."CD0"+$Diff)-
(probe."CG1"-probe."CD1"),i."anode") outfile="Diff_CentTheo.dat"

tonyplot -overlay Exp.dat Theorie.dat

quit

```

3.3 Modèles d'interface homogène avec charge

Le modèle avec charge est appliqué aux hétérostructures et homostructures en changeant la nature de matériaux (GaAs par InP et inversement).

```

go ATLAS simflags="-V 5.19.5.C -P 1"

set EP_InP=50
set EP_GaAs=50
set LAG=1000

set RAF_InP=1
set RAF_GaAs=1

set CRI_InP_TOP=$EP_InP/3
set CRI_RAF_InP=0.01
set CRI_INT=0.001
set CRI_RAF_GaAs=0.01
set CRI_GaAs_BOT=$EP_GaAs/3

```

```

set DOP_InP=1.1e18
set DOP_GaAs=4e18

set VMIN=-0.3
set VINT=0.0
set VMAX=0.3
set VSTEP=0.02

set TEMP=298
mesh width=1000
x.mesh l=0.0          spacing=$LAG/2
x.mesh l=$LAG         spacing=$LAG/2

y.mesh l=0.0          spacing=$CRI_InP_TOP
y.mesh l=$EP_InP-$RAF_InP spacing=$CRI_RAF_InP
y.mesh l=$EP_InP      spacing=$CRI_INT
y.mesh l=$EP_InP+$RAF_GaAs spacing=$CRI_RAF_GaAs
y.mesh l=$EP_InP+$EP_GaAs spacing=$CRI_GaAs_BOT

region num=1 Material=InP y.min=0.0 y.max=$EP_InP+$EP_GaAs
region num=2 Material=GaAs y.min=$EP_InP y.max=$EP_InP+$EP_GaAs

elec num=1 name=anode top
elec num=2 name=cathode bottom

doping uniform region=1 n.type conc=$DOP_InP
doping uniform region=2 n.type conc=$DOP_GaAs

interface s.s intnumber="1/2" thermionic tunnel charge=-7.1e12

material material=GaAs eg300=1.42 nc300=4.7e17 nv300=7.0e18 taun=1e-9
taup=2e-8 affinity=4.075 egbeta=204 egalp=5.4e-4 mun=8500 mup=400
material material=InP eg300=1.35 nc300=5.7e17 nv300=1.1e19 taun=1 taup=1
affinity=4.38 egbeta=327 egalp=4.9e-4 mun=4600 mup=300

models fermi auger srh bgn ^incomplete ^ioniz
model temperature=$TEMP
model analytic

mobility material=GaAs mu2n.caug=9400 muln.caug=500 ncritn.caug=6E16
deltan.caug=0.394 betan.caug=2.1 gamman.caug=-2.606 alphan.caug=0
mobility material=InP mu2n.caug=5200 muln.caug=400 ncritn.caug=3E17
deltan.caug=0.47 betan.caug=2 gamman.caug=-2.78 alphan.caug=0

model print

contact name=anode neutral
contact name=cathode neutral

probe name="TOP" potential x=$LAG/2 y=0
probe name="BOT" potential x=$LAG/2 y=$EP_InP+$EP_GaAs

method autonr newton carriers=2

solve init
solve vstep=$VSTEP vfinal=$VMIN name=anode

log outf=device.log master j.elec j.hole j.tun
output band.param con.band val.band qfn qfp
save outfile=device_ '$VMIN'V.str
solve vanode=$VMIN vstep=$VSTEP vfinal=$VINT name=anode
save outfile=device_0V.str

```

```

solve vanode=$VINT vstep=$VSTEP vfinal=$VMAX name=anode
save outfile=device_'$VMAX'V.str

extract init infil="device_0V.str"
extract name="DiffMoins" y.val from curve(depth, impurity="Potential"
material="all" x.val=$LAG/2) where x.val=$Ep_InP-4
extract name="DiffPlus" y.val from curve(depth, impurity="Potential"
material="all" x.val=$LAG/2) where x.val=$Ep_InP+4
set Diff=$DiffPlus-$DiffMoins

extract init infil="device.log"
extract name="IV" curve(probe."TOP"-probe."BOT"+$Diff,i."anode")
outfile="IV.out"

tonyplot -overlay IV.out

quit

```

3.4 Modèle d'interface homogène avec oxyde

```

go ATLAS simflags="-P 1"

set EP_InP=650
set EP_GaAs=450
set LAG=1000
set YMAX="650.0021"

set RAF_InP=1
set RAF_GaAs=1

set CRI_InP_TOP=$EP_InP/10
set CRI_INT=0.001
set CRI_GaAs_BOT=$EP_GaAs/10

set Aff_oxide=2.25
set Per_oxide=10
set Eg_oxide=4.8
set Mu_oxide=130

set Dop_GaAs=3e18
set Dop_InP=3e18

set VMIN=-0.5
set VINT=0.0
set VMAX=0.5
set VSTEP=0.02

set TEMP=298

mesh width=1000
x.mesh l=0.0          spacing=$LAG/2
x.mesh l=$LAG         spacing=$LAG/2

y.mesh l=0.0          spacing=$CRI_InP_TOP
y.mesh l=$EP_InP      spacing=$CRI_INT
y.mesh l=$YMAX         spacing=$CRI_INT
y.mesh l=$YMAX+$EP_GaAs spacing=$CRI_GaAs_BOT

```

```

region num=1 Material=InP y.min=0.0 y.max=$YMAX+$EP_GaAs
region num=2 Material=oxide y.min=$EP_InP y.max=$YMAX qtregion=1
region num=3 Material=GaAs y.min=$YMAX y.max=$YMAX+$EP_GaAs

elec num=1 name=anode top
elec num=2 name=cathode bottom

doping uniform region=1 n.type conc=$Dop_InP
doping uniform region=2 n.type conc=4e18 ox.charge
doping uniform region=3 n.type conc=$Dop_GaAs

interface s.i sitherm charge=1,2e12

material material=GaAs eg300=1.42 nc300=4.7e17 nv300=7.0e18 taun=1e-9
taup=2e-8 affinity=4.075 egbeta=204 egalpha=5.4e-4 mun=8500 mup=400
material material=InP eg300=1.35 nc300=5.7e17 nv300=1.1e19 taun=1
taup=1 affinity=4.38 egbeta=327 egalpha=4.9e-4 mun=4600 mup=300
material material=oxide permittivity=$Per_oxide mun=$Mu_oxide
mup=$Mu_oxide eg300=$Eg_oxide
#affinity=$Aff_oxide

models fermi auger srh bgn ^incomplete ^ioniz sis.el sis.ho
sis.nlderiv qtregion=1
model temperature=$TEMP

model analytic

mobility material=GaAs mu2n.caug=9400 muln.caug=500 ncritn.caug=6E16
deltan.caug=0.394 betan.caug=2.1 gamman.caug=-2.606 alphan.caug=0
mobility material=InP mu2n.caug=5200 muln.caug=400 ncritn.caug=3E17
deltan.caug=0.47 betan.caug=2 gamman.caug=-2.78 alphan.caug=0

model print

contact name=anode neutral
contact name=cathode neutral

probe name="TOP" potential x=$LAG/2 y=0
probe name="BOT" potential x=$LAG/2 y=$YMAX+$EP_GaAs

method autonr newton carriers=2 maxtrap=10

solve init
solve vstep=-$VSTEP vfinal=$VMIN name=anode

log outf=device.log master j.elec j.hole j.tun
output band.param con.band val.band qfn qfp
save outfile=device_'$VMIN'V.str
solve vanode=$VMIN vstep=$VSTEP vfinal=$VINT name=anode
save outfile=device_0V.str
solve vanode=$VINT vstep=$VSTEP vfinal=$VMAX name=anode
save outfile=device_'$VMAX'V.str

extract init infil="device_0V.str"

extract name="DiffMoins" y.val from curve(depth, impurity="Potential"
material="all" x.val=$LAG/2) where x.val=$Ep_InP-4

```

```

extract name="DiffPlus" y.val from curve(depth, impurity="Potential"
material="all" x.val=$LAG/2) where x.val=$Ep_InP+4
set Diff=$DiffPlus-$DiffMoins

extract init infil="device.log"
extract name="IV" curve(probe."TOP"-probe."BOT"+$Diff,i."anode")
outfile="IV.out"

tonyplot IV.out

quit

```

3.5 Modèle d'interface hétérogène

Premier fichier avec charge d'interface :

```

go INTERNAL

set EP_M=18
set EP_PB=0.010
set EP_GB=0.010
set LAG=1000

set DOP_I=1.1e18
set DOP_G=4e18

set TEMP=298
go ATLAS simflags="-P 1"

mesh width=1000
x.mesh l=0.0 spacing=$LAG/2
x.mesh l=$LAG spacing=$LAG/2

y.mesh l=0.0 spacing=1e-4
y.mesh l=$EP_PB spacing=$EP_PB/6
y.mesh l=$EP_PB+$EP_M/4 spacing=$EP_M/12
y.mesh l=$EP_PB+$EP_M/2 spacing=1e-4
y.mesh l=$EP_PB+$EP_M/4*3 spacing=$EP_M/12
y.mesh l=$EP_PB+$EP_M spacing=1e-4
y.mesh l=$EP_PB+$EP_M+$EP_GB/2 spacing=$EP_GB/6
y.mesh l=$EP_PB+$EP_M+$EP_GB spacing=1e-4

region num=1 Material=InP don=$DOP_I
region num=2 Material=InP y.min=$EP_PB don=$DOP_I
region num=3 Material=GaAs y.min=$EP_PB+$EP_M/2 don=$DOP_G
region num=4 Material=GaAs y.min=$EP_PB+$EP_M don=$DOP_G

elec num=1 name=anode top
elec num=2 name=cathode bottom

save outfil=deviceDEF.str

```

Deuxième fichier avec oxyde d'interface :

```

go INTERNAL

```

```

set EP_M=100
set EP_PB=0.010
set EP_GB=0.010
set LAG=1000
set YMAX="50.01155"

set DOP_I=1.1e18
set DOP_G=4e18
set Aff_oxide=2.25
set Per_oxide=10
set Eg_oxide=4.8
set Mu_oxide=130

set TEMP=298
go ATLAS simflags="-P 1"

mesh width=1000
x.mesh l=0.0          spacing=$LAG/2
x.mesh l=$LAG         spacing=$LAG/2

y.mesh l=0.0          spacing=1e-4
y.mesh l=$EP_PB       spacing=$EP_PB/6
y.mesh l=$EP_PB+$EP_M/4 spacing=$EP_M/12
y.mesh l=$EP_PB+$EP_M/2 spacing=1e-4
y.mesh l=$YMAX        spacing=1e-4
y.mesh l=$YMAX+$EP_M/4 spacing=$EP_M/12
y.mesh l=$YMAX+$EP_M/2 spacing=$EP_GB/6
y.mesh l=$YMAX+$EP_M/2+$EP_GB spacing=1e-4

region num=1 Material=InP don=$DOP_I
region num=2 Material=InP y.min=$EP_PB don=$DOP_I
region num=3 Material=Oxide y.min=$EP_PB+$EP_M/2 y.max=$YMAX qregion=1
region num=4 Material=GaAs y.min=$YMAX don=$DOP_G
region num=5 Material=GaAs y.min=$YMAX+$EP_M/2 don=$DOP_G

elec num=1 name=anode top
elec num=2 name=cathode bottom

save outfil=deviceOX.str

```

Troisième fichier de mise en commun avec la commande *MixedMod* :

```

go atlas simflags="-P 1"

set Q_P1=4.3e12
set FAC1=0.05
set SN=1e7
set TEMP=298

.begin

acol11 1=anode 0=cathode infile=deviceDEF.str width=$FAC1*1e3
acol12 1=anode 0=cathode infile=deviceOX.str width=(1-$FAC1)*1e3

vin 0 1 -0.2
.nodeset v(1)=0
.numeric lte=0.05
.options fulln print
.save outfile=collage.str
.log outfile=collage

```

```

.dc vin -0.2 0.2 0.01
.end

model device=acoll1 fermi auger srh bgn ^incomplete ^ioniz
temperature=$TEMP analytic print

interface device=acoll1 s.s intnumber="1/2" thermionic tunnel charge=-
1*$Q_P1 s.n=$SN s.p=$SN

material device=acoll1 material=GaAs eg300=1.42 nc300=4.7e17
nv300=7.0e18 taun=1e-9 taup=2e-8 affinity=4.07 egbeta=204 egalp=5.4e-4
mun=8500 mup=400
material device=acoll1 material=InP eg300=1.35 nc300=5.7e17
nv300=1.1e19 taun=1 taup=1 affinity=4.38 egbeta=327 egalp=4.9e-4
mun=4600 mup=300

mobility device=acoll1 material=GaAs mu2n.caug=9400 muln.caug=500
ncritn.caug=6E16 deltan.caug=0.394 betan.caug=2.1 gamman.caug=-2.606
alphan.caug=0
mobility device=acoll1 material=InP mu2n.caug=5200 muln.caug=400
ncritn.caug=3E17 deltan.caug=0.47 betan.caug=2 gamman.caug=-2.78
alphan.caug=0

qtregion device=acoll2 num=1 pts.tunnel=150 pts.normal=5 \
    x1=0.0 y1=9-0.01 x2=1000 y2=9-0.01 \
    x3=1000 y3=9+0.01 x4=0.0 y4=9+0.01

models device=acoll2 fermi auger srh bgn ^incomplete ^ioniz
temperature=$TEMP sis.el sis.nlderivs print analytic

interface device=acoll2 s.i sitherm intnumber="1/2" charge=1e12

material device=acoll2 material=GaAs eg300=1.42 nc300=4.7e17
nv300=7.0e18 taun=1e-9 taup=2e-8 affinity=4.07 egbeta=204 egalp=5.4e-4
mun=8500 mup=400
material device=acoll2 material=InP eg300=1.35 nc300=5.7e17
nv300=1.1e19 taun=1 taup=1 affinity=4.38 egbeta=327 egalp=4.9e-4
mun=4600 mup=300
material device=acoll2 material=oxide permittivity=10 mun=130 mup=130
eg300=4.8 affinity=2.25

mobility device=acoll2 material=GaAs mu2n.caug=9400 muln.caug=500
ncritn.caug=6E16 deltan.caug=0.394 betan.caug=2.1 gamman.caug=-2.606
alphan.caug=0
mobility device=acoll2 material=InP mu2n.caug=5200 muln.caug=400
ncritn.caug=3E17 deltan.caug=0.47 betan.caug=2 gamman.caug=-2.78
alphan.caug=0

output con.band val.band band.param charge
method autonr newton carriers=2

go atlas simflags="-P 1"
tonyplot collage_dc_1.log -set mix.set
extract init infile="collage_dc_1.log"

quit

```

Bibliographie

- [1] K. Matsuzawa, K. Uchida, and A. Nishiyama, "A unified simulation of schottky and ohmic contacts," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 47, no. 1, 2000.
- [2] Silvaco International, "Atlas User's Manual," *Manual*, Santa Clara, 2014.
- [3] K. Nauka, T. I. Kamins, J. E. Turner, C. a. King, J. L. Hoyt, and J. F. Gibbons, "Admittance spectroscopy measurements of band offsets in Si/Si_{1-x}Ge_x/Si heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 2, p. 195, 1992.
- [4] D. V. Lang, "Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 7, p. 3023, 1974.
- [5] C. Lamberti, G. Agostini, C. Ferrari, E. Buffagni, and F. Rossi, "Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures," in *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, Elsevier, 2013, pp. 75–111.
- [6] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition*. John Wiley and Sons, 2005.

Abstract - Français

Réalisation, caractérisation et simulation de collages de matériaux III-V pour cellules photovoltaïques à concentration

La production d'énergie photovoltaïque est une option d'avenir pour répondre au développement économique de notre société tout en réduisant notre impact sur l'environnement. Mais pour devenir compétitive, cette filière doit améliorer le rendement des cellules solaires. Une technologie d'avenir consiste à combiner différents matériaux via une croissance par épitaxie et l'usage du collage direct. Cette thèse, financée par SOITEC, vise au développement du collage d'arséniure de gallium (GaAs) sur le phosphore d'indium (InP) pour la cellule SmartCell. L'objectif est d'optimiser son comportement électrique via un modèle numérique prenant en compte son état physico-chimique. Nous présentons d'abord un ensemble d'outils de caractérisations électriques pour réaliser une mesure $I(V)$ précises de l'interface de collage. En fonction des cas, nous détaillons des contacts métalliques adaptés pour améliorer cette caractérisation. Une étude détaillée de l'hétérostructure GaAs/InP et des homostructures GaAs/GaAs et InP/InP amène ensuite à une compréhension de leur mécanisme de collage. Après recuit thermique, le procédé de collage hydrophile engendre des oxydes d'interfaces qui se résorbent dans le cas de l'InP et se fragmentent pour le GaAs. A paramètres constants, les empilements obtenus sont meilleurs que ceux de l'état de l'art au niveau électrique et mécanique. Nous poursuivons avec des propositions de procédés innovants pour maîtriser l'oxyde d'interface et optimiser l'hétérostructure. Parmi ces options nous validons un nouveau traitement qui génère sélectivement un oxyde stable avant mise en contact. L'empilement obtenu affiche une résistance proche de nos mesures de référence et à un fort potentiel. Enfin l'étude se conclut sur la présentation d'un modèle numérique inédit reliant procédé de collage, état d'interface et comportement électrique. A recuit donné, l'interface est hétérogène avec une zone reconstruite (conduction thermo-électronique) et une zone avec oxyde (conduction tunnel). Ces régions s'activent préférentiellement en fonction de la température de fonctionnement. Elles sont pondérées par un critère qui détermine le niveau de reconstruction du collage et qui sera utile pour de futurs développements de l'application.

Mots-clés : semiconducteur III-V, hétérojonction, simulation TCAD, solaire photovoltaïque, caractérisation électrique, collage direct.

Abstract - Anglais

Processing, characterization and simulation of III-V compound semiconductor wafer bondings for concentrated photovoltaic

The solar photovoltaic is a promising way to support our economical growth while it can reduce the environmental impact of our society. But, to be truly competitive, the sector has to develop more efficient solar cells. An interesting option aims at combining different materials either by epitaxy growth and direct bonding. The Ph.D. was funded by the SOITEC company with the goal to develop the bonding of the gallium arsenide (GaAs) on the indium phosphide (InP) for the SmartCell architecture. We had to optimize its electrical behavior with a numerical model taking into account the bonding interface state. We introduce the study with a wide range of I(V) tools to precisely characterize the bonding interface. Depending on the case, we detail suitable metal contacts to improve the test. A study in deep of the GaAs/InP heterostructure and the GaAs/GaAs and the InP/InP homostructures leads to a better understanding of the bonding mechanisms. After a thermal annealing, the hydrophilic bonding process generates oxyde compounds at the interface which are absorbed in the InP case and are fragmented in the GaAs case. For given parameters, our stacks are electrically and mechanically better than the state of the art. Then we propose innovative processes to control the interface oxyde and thus optimize the heterostructure. Among them, we validate a new approach that leaves surface with a stable oxyde prior to bonding. The interface resistance of the stack is therefore closed to our best results and has great potentials. To conclude, the study focuses on a novel numerical model connecting the bonding process, the interface state and the electrical behavior. For a given annealing, the interface is heterogenous with reconstructed areas (thermoinic conduction) and oxyde areas (tunnel conduction). These regions are preferentially activated as a function of the operating temperature. They are weighted by a criteria determining the level of the bonding reconstruction which will be useful for the future developments of the application.

Mots-clés : III-V compound semiconductor, heterojunction, TCAD simulation, photovoltaic, electrical characterization, wafer bonding.

Résumé grand public - Français

La production d'énergie photovoltaïque est une option d'avenir pour répondre au développement économique de notre société tout en réduisant notre impact sur l'environnement. Mais pour devenir compétitive, cette filière doit améliorer le rendement des cellules solaires. Une technologie d'avenir consiste à combiner différents matériaux par collage direct. Cette thèse, financée par SOITEC, vise au développement du collage de deux matériaux III-V aux propriétés complémentaires : l'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphure d'indium (InP) utilisés dans la cellule SmartCell. L'objectif est d'optimiser son comportement électrique via un modèle numérique prenant en compte son état d'interface. Pour cela, nous avons d'abord développé des outils de caractérisations électriques dédiés. Nous avons ensuite étudié différentes configurations de collage pour comprendre leur comportement physico-chimique. A cette occasion nous avons pu proposer des axes d'amélioration pour la gestion des oxydes générés durant la fabrication et donc pour le développement futur de l'empilement. Au final, il nous a été possible d'établir un modèle numérique d'une interface de collage hétérogène qui simule parfaitement son comportement en fonction de la température et de la tension.

Résumé grand public - Anglais

The solar photovoltaic is a promising way to support our economical growth while it can reduce the environmental impact of our society. But, to be truly competitive, the sector has to develop more efficient solar cells. An interesting option aims at combining different materials by direct bonding. The Ph.D. was funded by the SOITEC company with the goal to develop the bonding of the complementary materials : the gallium arsenide (GaAs) and the indium phosphide (InP) for the SmartCell architecture. We had to optimize its electrical behavior with a numerical model taking into account the bonding interface state. We introduce the study with a wide range of I(V) tools to precisely characterize the bonding interface. Then we analysed different configurations to understand their bonding behavior. Therefore we proposed improvements for the management of the interface oxide, generated during the process and thus for the future development of the stack. To conclude, we established a numerical model of a heterogeneous bonding interface which precisely simulates its behavior depending on the temperature and the applied voltage.